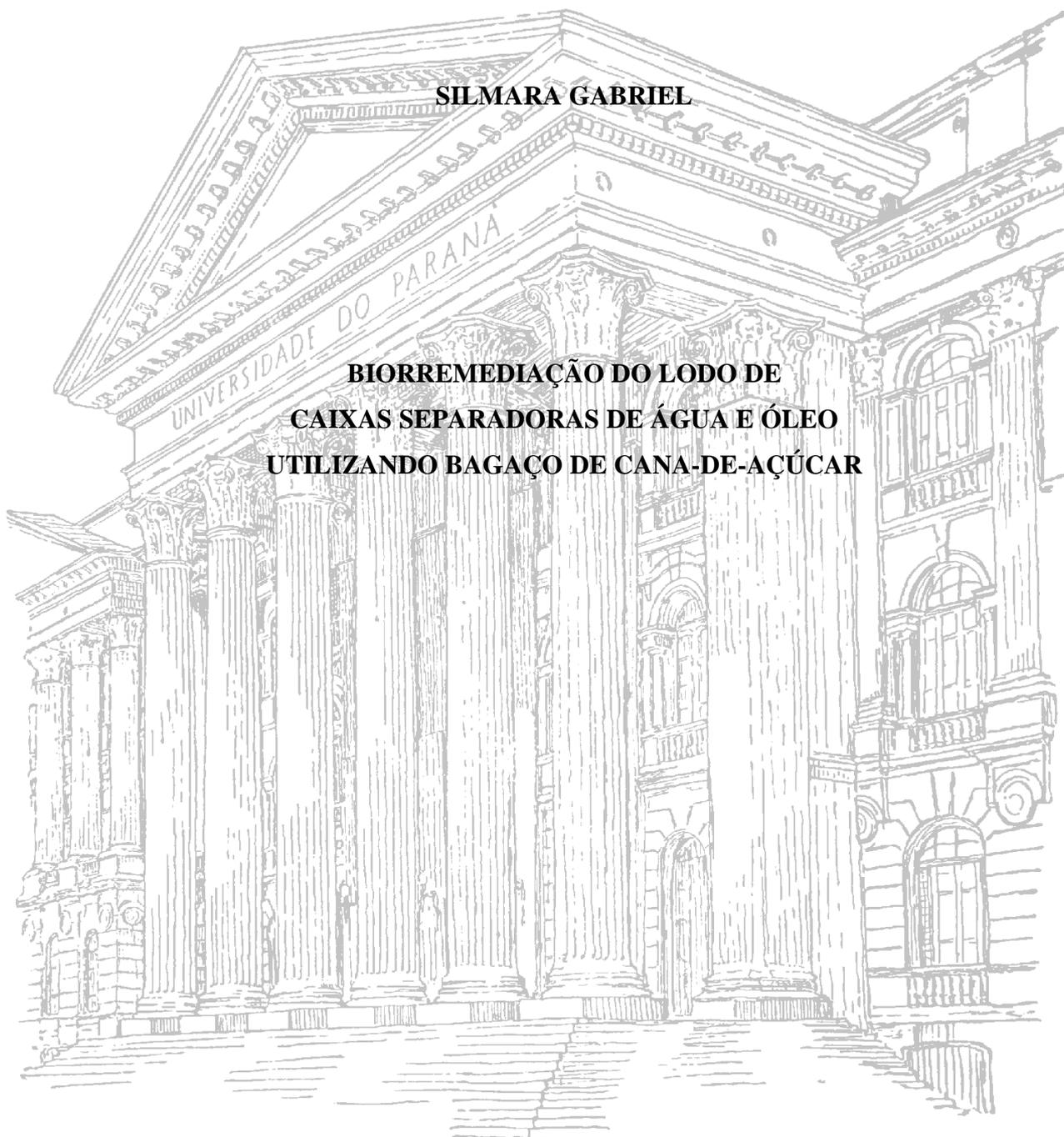


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

SILMARA GABRIEL

**BIORREMEDIAÇÃO DO LODO DE
CAIXAS SEPARADORAS DE ÁGUA E ÓLEO
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**



CURITIBA

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

SILMARA GABRIEL

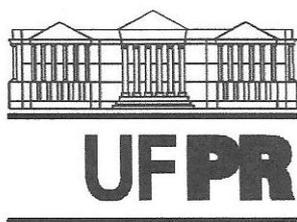
BIORREMEDIAÇÃO DO LODO DE
CAIXAS SEPARADORAS DE ÁGUA E ÓLEO
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos V. Motta
Co-orientador: Prof. Dr. Jair Alves Dionísio

CURITIBA

2008



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-3350-5648
Página: www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/
E-mail: pgcsolo@ufpr.br

P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **SILMARA GABRIEL**, sob o título: **"Biorremediação do lodo de caixas separadas de água e óleo utilizando bagaço de cana-de-açúcar"**, requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüida a candidata, são de Parecer pela **"APROVAÇÃO"** da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 29 de agosto de 2008.

Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta, Presidente.

Prof^a. Dr^a. Marlene Soares, I^a. Examinadora.

Prof. Dr. Jair Alves Dionísio, II^o. Examinador.

“O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma determinada coisa, é possível que acabe me tornando realmente incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre acompanhar meus passos.

Ao professor Antônio Carlos Vargas Motta, pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa, orientação, confiança e incentivo.

Ao professor Jair Alves Dionísio, pela co-orientação e disponibilidade em sanar minhas dúvidas.

Ao professor Patrício Peralta-Zamora do Departamento de Química da UFPR, pela disponibilização do laboratório para as análises de óleos e graxas.

À professora Marlene Soares do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UFTPR, por toda a atenção dispensada.

À bibliotecária Maria Simone Utida dos Santos Amadeu, pela fundamental ajuda na conferência das referências.

Ao secretário Gerson Novicki, por sua presteza e atenção.

À secretária Marla Cristina Becker Motta, por ter sido sempre muito solícita.

Aos funcionários dos laboratórios do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR: Aldair Marty Munhoz, Elda Nazaré Leite Lubazinski, Maria Aparecida Carvalho dos Santos, Reginaldo Bodziak e Flori Roberto Margraf Barberi, pela presteza e auxílio na realização das análises laboratoriais.

À Elaine Regina Lopes Tibuirtius, pela essencial ajuda na realização das análises de óleos e graxas.

Ao Hospital Milton Muricy, nas pessoas de Paulo Romano e Aramis Milke, pela doação dos equipamentos.

À Zincosul, na pessoa de Luiz Alberto Szenczuk, pela doação das bombonas.

Aos meus “eternos chefes”, Marcelo Marques e Natalino Zatta, pela amizade e compreensão de minha ausência.

À Maria Beatriz Costa Paz, pela amizade e atos de incentivo.

Aos amigos que fiz durante o curso: Andréa Valente Jankosz, Delmar Santin, Elaine Vivian Oliva, Eliziane Luiza Benedetti, Ester de Moura Rios, José Elias Mellek, Larissa Kummer, Marla Alessandra Araújo, Maurício Gomes de Andrade, Paulo Fernando Luz Marques, Rossana Ferrari Schafer e Yara Jurema Barros, pela amizade, sugestões e claro, pelos cafés.

Aos fiéis amigos: Alessandra Jahnke Galvão, Andréa Motta da Silva, Danielle Ruivo da Silva,

João Carlos Sampaio Sorgi, Michelle Smith Melo e Simone Regina Tuleski Luz, que entenderam quando eu respondia “hoje não dá”.

Ao meu sobrinho, Guilherme de Souza Gabriel, por ajudar na montagem do experimento.

Aos meus irmãos, Diomar e Rogério Gabriel, que por vezes abdicaram da minha companhia.

Aos meus pais, Edith Schneider e Valdemar Max Gabriel (*in memoriam*), por me concederem a oportunidade de estudar.

E a todos que incentivaram e acreditaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO.....	3
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS OLEOSOS.....	5
2.3 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS OLEOSOS.....	7
2.4 BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO.....	8
2.5 BIORREMEDIAÇÃO.....	11
2.6 VARIÁVEIS ECOFISIOLÓGICAS PARA A BIORREMEDIAÇÃO.....	12
2.6.1 Substrato.....	13
2.6.2 Nutrientes.....	13
2.6.3 pH.....	14
2.6.4 Água.....	14
2.6.5 Oxigênio.....	15
2.6.6 Temperatura.....	15
2.6.7 Influência dos materiais estruturantes.....	16
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1 ORIGEM DOS RESÍDUOS.....	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	18
3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	19
3.4 MONITORAMENTO.....	20
3.4.1 Umidade.....	21
3.4.2 Respiração Microbiana.....	21
3.4.3 Compostos Organo-Voláteis.....	22

3.4.4	Condutividade Elétrica e pH.....	24
3.4.5	Temperatura.....	24
3.5	QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS.....	25
3.6	QUANTIFICAÇÃO DE MICROORGANISMO.....	25
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1	REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS.....	27
4.2	CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANO-VOLÁTEIS.....	30
4.3	RESPIRAÇÃO MICROBIANA.....	34
4.4	QUANTIFICAÇÃO DOS MICROORGANISMOS.....	38
4.5	pH.....	40
4.6	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	42
4.7	TEMPERATURA.....	43
5	CONCLUSÕES.....	45
6	LITERATURA CITADA.....	47
	APÊNCIDE - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	54

BIORREMEDIAÇÃO DO LODO DE CAIXAS SEPARADORAS DE ÁGUA E ÓLEO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR¹

Autor: Silmara Gabriel

Orientador: Antônio Carlos Vargas Motta

Co-orientado: Jair Alves Dionísio

RESUMO

A compostagem é uma alternativa para o tratamento dos resíduos sólidos oleosos provenientes de caixas separadoras de água e óleo, especialmente para pequenos geradores, como postos de abastecimento e lava-jatos, que frente ao alto custo de destinação e à falta de instalações de tratamento próximas acabam destinando este resíduo juntamente com o lixo doméstico. A pesquisa avaliou a biodegradação de óleos e graxas no lodo de caixas separadoras de água e óleo através do processo de compostagem. Foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar como agente redutor de densidade e fornecedor adicional de microorganismos para a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. Foram realizados oito tratamentos: um tratamento somente com lodo, sem adição de bagaço de cana e de nutriente (controle); um tratamento com lodo, com adição de nutrientes e sem bagaço de cana (lodo mais nutrientes) e seis tratamentos com lodo, adição de nutrientes e de bagaço de cana nas concentrações de 10, 20, 50, 100, 200 e 300 g kg⁻¹ (lodo mais nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar). Os nutrientes foram adicionados a fim de obter a relação C:N, C:P e C:K igual a 30, 100 e 200, respectivamente. A adição de nutrientes e bagaço de cana melhorou as condições físicas, químicas e biológicas do lodo para a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. As concentrações de bagaço de cana acima de 20 g kg⁻¹ promoveram os maiores aumentos na concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto e na biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. O bagaço de cana proporcionou um aumento na dessorção e/ou produção de compostos organo-voláteis entre três e dez vezes em relação ao controle, em torno do 10^o dia. A maior eficiência foi alcançada com a concentração de bagaço de cana igual a 100 g kg⁻¹, na qual foram removidos 53% de óleos e graxas do lodo após 129 dias de incubação e obtida uma área sob a curva temporal da concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto cinco vezes superior à do controle. Acima desta concentração a biodegradação e a dessorção e/ou produção de compostos organo-voláteis permaneceu constante. A correlação entre a concentração de óleo e graxas e a curva temporal da concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto indica que a biodegradação do lodo das caixas separadoras de água e óleo pode ser monitorada através do equipamento de detecção de fotoionização de campo (PID) no processo de compostagem. A adição de nutrientes e do bagaço de cana em baixas concentrações, até 50 g kg⁻¹, estimulou o desenvolvimento da comunidade bacteriana endógena e somente as maiores concentrações de bagaço de cana, acima de 100 g kg⁻¹, promoveram o aumento dos fungos.

¹ Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (65 p.) Agosto, 2008.

² Soil Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias,

Até o final do experimento, não houve estabilização do pH e da condutividade elétrica. Também não foi possível observar a fase termófila do processo de compostagem.

Palavras-chave: borra oleosa, biopilhas, bioestimulação, COV, bactérias.

BIORREMEDIAÇÃO DO LODO DE CAIXAS SEPARADORAS DE ÁGUA E ÓLEO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR²

Autor: Silmara Gabriel

Orientador: Antônio Carlos Vargas Motta

Co-orientado: Jair Alves Dionísio

ABSTRACT

Composting is an alternative for the treatment of oily solid residue originated from water oil separator systems, it is especially important to small generators, such as gas stations and washer-jets, which normally cannot pay the high cost of disposal and without treatment facility near, they discharge their residue together with household waste. The study evaluated the oils and greases biodegradation of sludge from water oil separator systems by composting process. It was used sugarcane bagasse as bulking agent and additional supplier of microorganisms for the biodegradation of petroleum hydrocarbon. The following eight treatments were used: one treatment only with sludge, without sugarcane bagasse and nutrients (control); one treatment with sludge, with nutrients and without sugarcane bagasse (sludge plus nutrients) and six treatments with sludge, with nutrients and with 10, 20, 50 100, 200 and 300 g kg⁻¹ of sugarcane bagasse (sludge plus sugarcane bagasse and nutrients). The nutrients were added order to get C:N, C:P and C:K ratio equal to 30, 100 and 200, respectively. The sugarcane bagasse addition improved the physical, chemical and biological sludge condition for petroleum hydrocarbon biodegradation. Sugarcane bagasse rate above 20 g kg⁻¹ provided enhancement in the concentration of volatile organic compounds in the atmosphere composed and petroleum hydrocarbon biodegradation. The sugarcane bagasse provided an increase in desorption of volatile organic compounds between three and ten times its control, around the 10th day. The maximum efficiency was achieved at 100 g kg⁻¹, in which 53% of oils and greases content in sludge was removed after 129 days of incubation days and obtained an area under the concentration of volatile organic compounds in the atmosphere composed-time curve five times higher than the control. Above this concentration the biodegradation and the desorption and/or production of volatile organic compounds remained constant. A correlation between residual concentration of oils and greases and the area under the concentration of volatile organic compounds in the atmosphere composed-time curve suggests that biodegradation of sludge from water oil separator systems can be monitored by Photo Ionization Detector (PID) in composting process. Nutrients addition and low sugarcane bagasse, until 50 g kg⁻¹, stimulated the growth of the endogenous bacterial community and only the high rate of sugarcane bagasse, over 100 g kg⁻¹, promoted the growth of fungi. Until the end of the experiment, there was no pH and electrical conductivity stabilization. Also, was not observed the thermophilic phase of the composting process.

Keywords: oily waste, biopiles, biostimulation, VOC, bacterias.

² Soil Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (65 p.) August, 2008.

1 INTRODUÇÃO

O lodo das caixas separadoras de água e óleo é um resíduo sólido oleoso, proveniente do sistema primário de tratamento de efluentes oleosos. É constituído basicamente por frações minerais contaminadas com derivados de petróleo, como gasolina e óleo diesel, além de substâncias surfactantes e outros aditivos.

Por conter substâncias perigosas ao meio ambiente e potencialmente poluidoras, o lodo da caixa separadora deve ser encaminhado à destinação final, seja para aterros industriais ou tratamentos térmicos. Mas, devido ao alto custo e à falta de instalações adequadas próximas aos geradores, muitas vezes esse resíduo é descartado em aterros não controlados, agravando ainda mais os problemas dos lixões.

Os processos biológicos surgem como alternativa à descontaminação destes resíduos oleosos, menos onerosa e agressiva ao meio ambiente (MOLINA-BARAHONA *et al.*, 2004). A biorremediação consiste na utilização da ação metabólica dos microorganismos para transformar os contaminantes em compostos menos ou não perigosos, regenerando o resíduo. É considerada uma “solução verde”, pois causa reduzidos impactos ambientais, visto que apenas acelera o processo natural de biodegradação dos hidrocarbonetos (ATLAS, 1995).

São várias as tecnologias utilizadas para a biorremediação de hidrocarbonetos de petróleo, dentre as quais *landfarmings*, biorreatores e biopilhas são mais usuais (VAN HAMME; SINGH; WARD, 2003). A compostagem, embora ainda não muito difundida como uma tecnologia de biorremediação, vem sendo aplicada com sucesso na biodegradação de contaminantes orgânicos como: gasolina, querosene e óleos mineral, diesel e cru (PARENTEAU; LYON, 2001). E como necessita de um baixo investimento para implantação e operação, oferece uma ótima relação custo-eficiência (VIDALI, 2001).

A compostagem consiste em estimular o crescimento da população microbiana através da adição de resíduos orgânicos, levando à conversão dos hidrocarbonetos xenobióticos em dióxido de carbono, água, sais inorgânicos e biomassa (U.S.EPA, 1997).

Especialmente interessante é o produto final obtido, rico em matéria orgânica e nutrientes, que pode ser utilizado como subsídio nutricional para plantas na recuperação de áreas degradadas (PARENTEAU; LYON, 2001; U.S.EPA, 1997). Assim, ao contrário dos aterros e dos tratamentos destrutivos como a incineração, o processo de compostagem promove a sustentabilidade do solo e a reutilização do resíduo (SEMPLE; REID; FERMOR, 2001).

Outra vantagem deste processo é a minimização de um grande problema ambiental do campo, a disposição dos resíduos agrícolas, como é caso do bagaço de cana-de-açúcar. Mensurado como o maior resíduo da agroindústria brasileira, o bagaço de cana conta com um excedente nacional em torno de 10% (AGUIAR; MENEZES, 2002). E, portanto, foi visto como um agro-resíduo potencial a ser empregado no processo de compostagem para a descontaminação do lodo de caixas separadoras de água e óleo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo do lodo de caixas separadoras de água e óleo pelo processo de compostagem, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar para estimular o crescimento da comunidade microbiana.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Identificar a melhor concentração de bagaço de cana-de-açúcar para a descontaminação do lodo.

Verificar a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo através da concentração residual de óleos e graxas após 129 dias de tratamento.

Avaliar a atividade microbiana através da produção de dióxido de carbono e da concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto ao longo do tempo.

Quantificar a comunidade microbiana capaz de utilizar hidrocarbonetos de petróleo como fonte de carbono.

Acompanhar as variações de temperatura, pH e condutividade elétrica do composto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1946, Claude E. ZoBell reviu a ação de degradação por microorganismos e percebeu que muitos eram capazes de utilizar hidrocarbonetos de petróleo como única fonte de carbono e energia (ROSATO, 1997; ATLAS, 1981). Verificou também que a biodegradação dos hidrocarbonetos era totalmente dependente da natureza química dos compostos orgânicos e das condições ambientais (ZOBELL, 1946). As conclusões obtidas por ZoBell foram o primeiro passo para o desenvolvimento das tecnologias de biorremediação voltadas aos hidrocarbonetos de petróleo (EHRlich, 2000).

2.1 HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

O petróleo cru contém centenas de compostos orgânicos, que vão do metano ao asfalto. Sem uma determinação real de todos os seus constituintes, os hidrocarbonetos de petróleo podem ser divididos em (SHREVE; BRINK JR, 1997):

- *Parafinas normais*: também chamados de *n*-alcanos, são compostos saturados de cadeia linear e compreendem a maior fração dos petróleos;
- *Isoparafinas*: são compostos saturados de cadeia ramificada;
- *Olefinas*: são compostos insaturados pela presença de dupla ligação, geralmente são ausentes ou em quantidade muito pequena nos petróleos;
- *Naftênicos*: são compostos cíclicos de cadeia saturada;
- *Aromáticos*: são compostos cíclicos com três ligações duplas ressonantes, ocorrem em concentrações muito baixas nos petróleos;
- *Asfaltenos*: compostos aromáticos polinucleados complexos com ramificações alquila variadas.

A gasolina e o óleo diesel são produtos obtidos do fracionamento do petróleo cru (FIGURA 1). A gasolina contém frações leves de hidrocarbonetos, com cadeias de 4 a 10 átomos de carbono e é formada por aproximadamente 230 compostos orgânicos. Com frações mais pesadas, o óleo diesel possui cadeias de 11 a 25 átomos de carbono, configurando entre 2.000 e 4.000 compostos orgânicos (MARCHAL *et al.*, 2003).

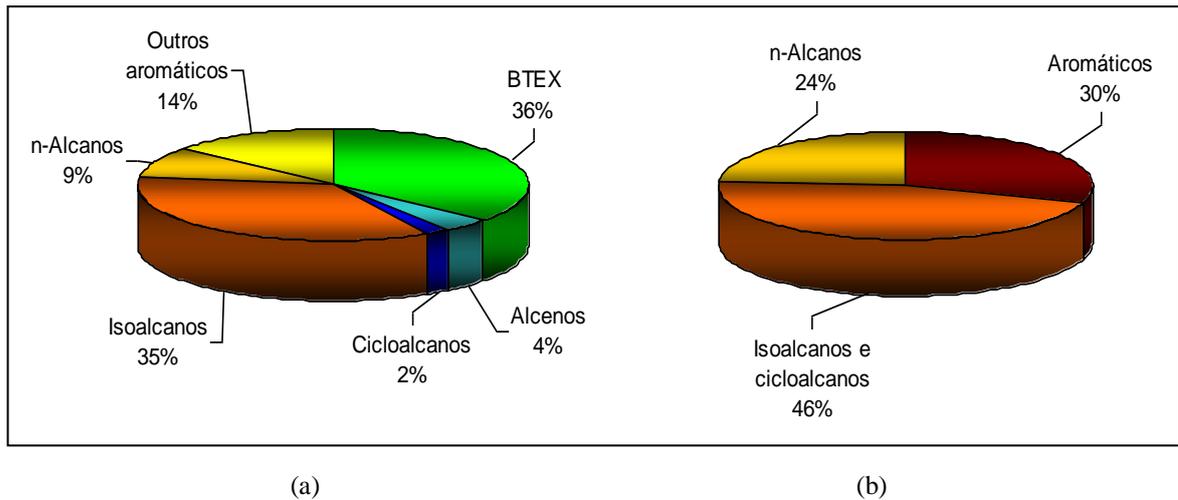


FIGURA 1 - Composição mássica média de (a) gasolina e (b) óleo diesel (MARCHAL *et al.*, 2003)

Dentre os compostos aromáticos da gasolina e do óleo diesel estão os chamados BTEX e alguns HPA. Os hidrocarbonetos monoaromáticos conhecidos acrônimo BTEX são benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (FIGURA 2); enquanto que os HPA são hidrocarbonetos poliaromáticos, com dois ou mais anéis aromáticos condensados.

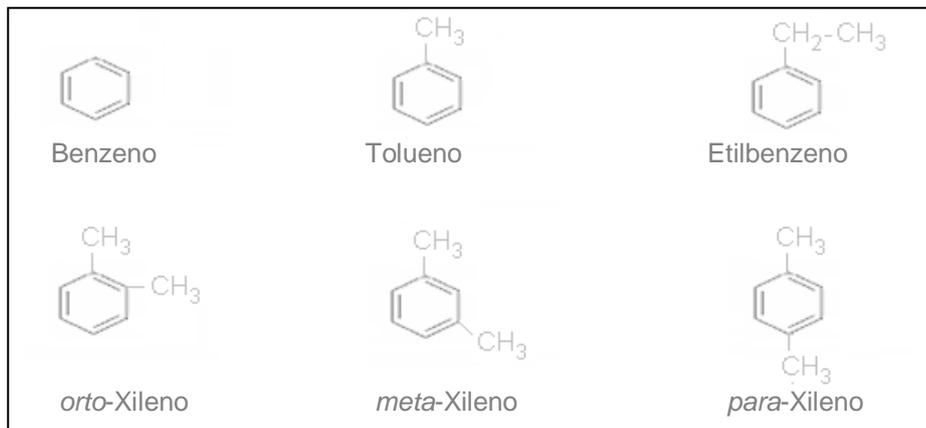


FIGURA 2 - Hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX

Nos Estados Unidos, a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) listou no CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), além dos BTEX, também 16 HPA como prioritários (FIGURA 3), considerando suas características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas (ATSDR, 2007), presentes na gasolina e no óleo diesel (MARR *et al.*, 2006).

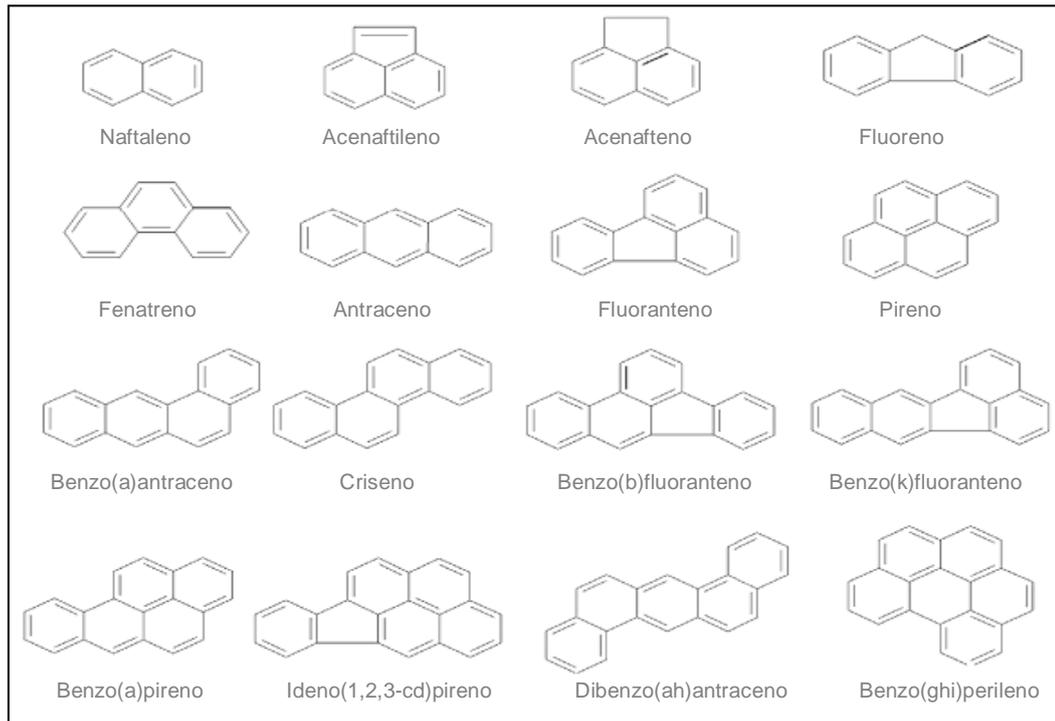


FIGURA 3 - Hidrocarbonetos poliaromáticos listados no CERCLA

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS OLEOSOS

A caixa separadora de água e óleo é um sistema primário de tratamento de efluentes oleosos (FIGURA 4), utilizada como medida de prevenção à contaminação ambiental em oficinas mecânicas, postos de abastecimento, lava-jatos, refinarias, portos e indústrias dos mais diversos setores. Consiste em uma sequência de câmaras, cujo objetivo é remover os contaminantes da água pela diferença de densidade que há entre os constituintes do efluente. O efluente que chega à primeira câmara é formado por uma mistura de três fases heterogêneas: oleosa (graxas, óleos, gasolina e outros hidrocarbonetos), sólida (material particulado, como argilas, siltes e areias) e aquosa (água e óleo emulsionado). A passagem pelas câmaras reduz a velocidade do efluente, permitindo que haja a separação das fases. A fase oleosa forma um filme sobre a fase aquosa, enquanto as partículas mais pesadas são depositadas no fundo da câmara.

O filme de óleo sobrenadante é coletado e vendido a empresas especializadas para re-refino, enquanto que a água pode seguir para tratamentos secundários ou ser descartada diretamente na rede de esgoto ou pluvial, desde que atenda os padrões de lançamento estabelecidos pelo órgão ambiental.

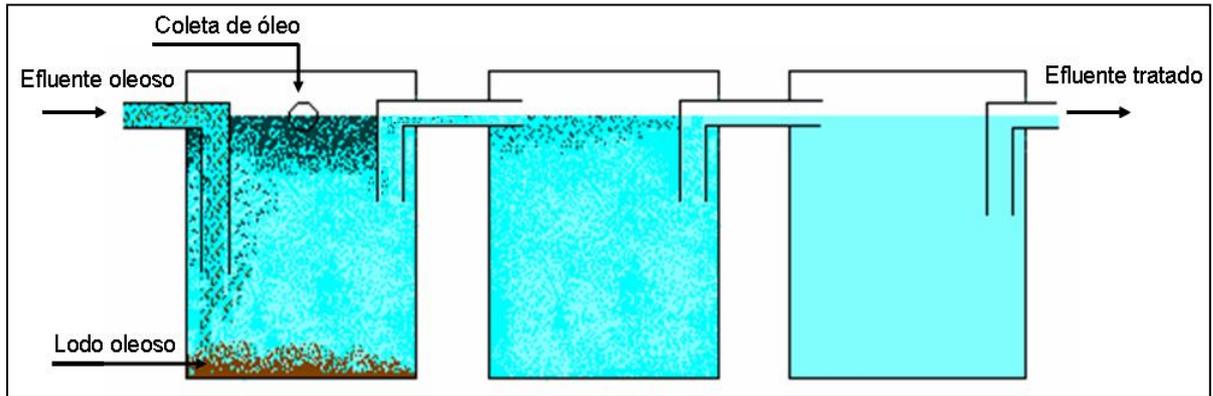


FIGURA 4 - Esquema de funcionamento da caixa separadora de água e óleo

No entanto, o lodo ainda contém graxas e óleos residuais adsorvidos nos sedimentos e, portanto, a Resolução CONAMA n° 313, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, classificou o resíduo sólido oriundo do sistema de separação de água e óleo como reconhecidamente perigoso - Classe I (CONAMA, 2002), pois apresenta substâncias carcinogênicas e mutagênicas como os HPA e, eventualmente, BTEX. Um estudo realizado por Sisino *et al.* (2003) mostrou que todas as amostras de lodo oleoso e areia contaminada com óleo, coletadas em indústrias de diferentes segmentos (petroquímico, metal-mecânica e bebidas) continham benzo(a)pireno, fluoranteno e criseno, HPA que conferem periculosidade ao resíduo.

O levantamento amostral de resíduos sólidos, realizado em Curitiba e região metropolitana com 150 indústrias de diversos setores (metalúrgica e siderúrgica, metal-mecânica, máquinas e material de transporte, química e petroquímica, preparação de couros e seus artefatos e papel e celulose), apontou em 2003 um montante de 138 t de resíduo sólido tipo “argila contaminada com óleo”, o que correspondeu a 1,2% de todo o resíduo gerado no ano (FUNDAÇÃO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2003).

A quantidade de resíduos sólidos oleosos é expressiva se comparada a todos os outros resíduos industriais gerados e pode aumentar significativamente com ramo de atividade. A plataforma petrolífera P-XIV, localizada em Itajaí-SC, desembarcou mais de 2,3 t de areia contaminada com óleo em 2001 (SIMÕES, 2002). Em Vitória-ES, estimou-se que a geração anual média de lodo da caixa separadora era de 5 t para cada posto de serviços automotivos (GROBÉRIO *et al.*, 2003). A PETROBRAS UN-SEAL, no Ativo de Produção Sergipe-Terra (ATP/ST), localizado no município de Carmópolis, gerou no ano de 2003 em torno de 6.000 t de borra oleosa (ALVES, 2003).

2.3 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS OLEOSOS

As formas mais usuais de disposição de resíduos sólidos oleosos são incineração, co-processamento e aterro industrial. Através da combustão controlada, a incineração reduz, além do volume e da massa, também a periculosidade do resíduo. O co-processamento, embora muito semelhante à incineração, utiliza o resíduo como substituto parcial de combustível e matéria-prima nos fornos de cimento. E por fim, o aterro industrial, que consiste na simples disposição em valas impermeabilizadas, com coletores de chorume e queimadores de gás.

Entretanto, a disposição inadequada ainda é corriqueira, particularmente em empreendimentos de pequeno porte. Uma pesquisa de campo realizado por Costa (2006) em lava-jatos mostrou que apenas 35% dos entrevistados afirmaram que a atividade polui o meio ambiente e que, em todos os casos, o descarte dos resíduos era feito em locais impróprios, como terrenos baldios ou enviados junto com o lixo doméstico.

Os aterros municipais são, em sua maioria, aterros controlados ou vazadouros de lixo, sem infraestrutura para receber resíduos perigosos (SISINNO *et al.*, 2003). A disposição indiscriminada de resíduos oleosos pode acarretar na poluição não somente do solo, mas também da biota, do ar e das águas superficiais e subterrâneas em decorrência da migração dos contaminantes (FIGURA 5), já que são transportados pelo ecossistema por diversas vias de transferência (SCHIANETZ, 1999).

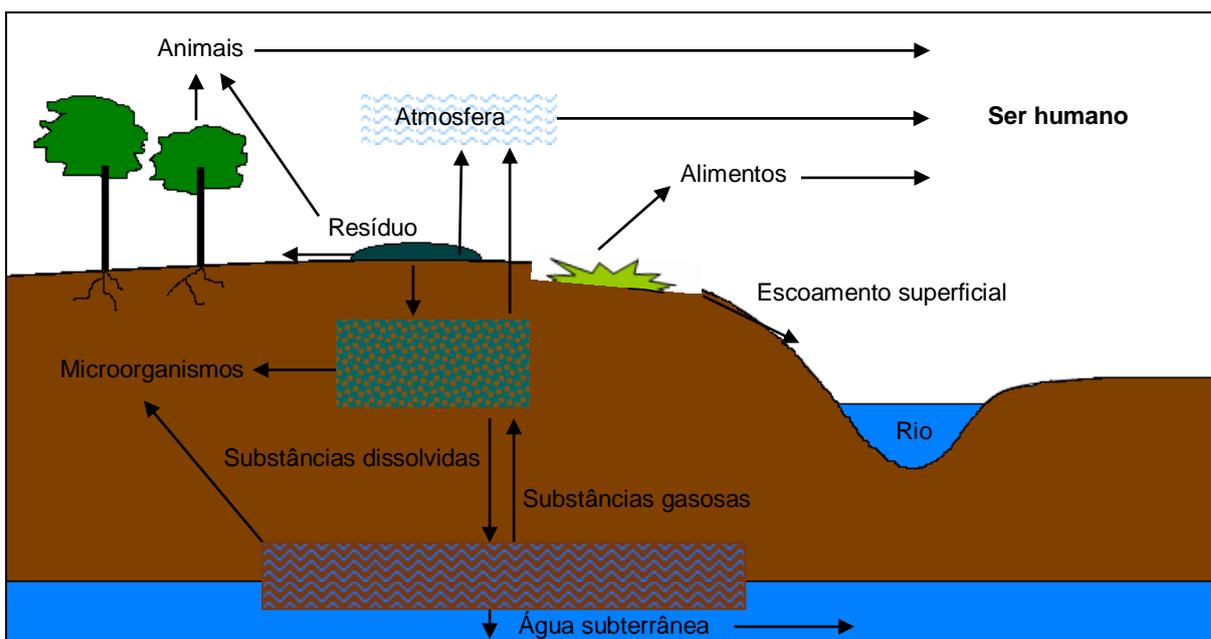


FIGURA 5 - Vias de transferência de contaminantes, adaptado de Schianetz (1999)

Assim como no solo, nos resíduos sólidos oleosos contaminados com gasolina e óleo diesel, os LNALP (light non-aqueous phase liquid) podem estar distribuídos em quatro fases: livre, adsorvida, dissolvida e vapor (NEWELL, 1995). A fase livre ocorre quando a matriz sólida não tem capacidade de adsorver o LNALP. Na fase adsorvida, os hidrocarbonetos oriundos da fase livre, vapor ou dissolvida são adsorvidos à superfície da matriz. A fase vapor é constituída por hidrocarbonetos volatilizados ou dessorvidos, que podem ser retidos nos poros capilares, dissolvidos na fração aquosa ou difundidos através dos poros até a atmosfera (FINE; GRABER; YARON, 1997). A fase dissolvida constitui a fração dispersa ou emulsionada de hidrocarbonetos, com grande mobilidade na fração aquosa (NEWELL, 1995).

A gasolina e o óleo diesel constituem uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes propriedades físico-químicas, que em contato com uma matriz porosa são redistribuídos em função das condições bióticas e abióticas do meio. As condições abióticas controlam o fluxo e as trocas de fase dos hidrocarbonetos, através dos processos de sorção, volatilização, transformação e transporte (FINE; GRABER; YARON, 1997). Dos hidrocarbonetos aromáticos, os BTEX são compostos voláteis, com maior solubilidade e mobilidade em presença de água (SILVA *et al.*, 2002). Já os HPA são compostos semivoláteis, com solubilidade inversamente proporcional ao número de anéis aromáticos e forte tendência de adsorção à fração sólida, tornando-se recalcitrantes (JOHNSEN; WICK; HARMS, 2005). Entretanto, a presença de HPA no chorume (SISINNO *et al.*, 2003) indica a dessorção destes contaminantes e, portanto, uma fonte contínua de contaminação (MARIANO; ANGELIS; BONOTTO, 2007).

2.4 BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Os microorganismos sempre estiveram em contato com hidrocarbonetos de petróleo e muitos adquiriram a capacidade de utilizá-los como fonte de energia (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). Assim, vários fungos e bactérias apresentam características fisiológicas e metabólicas para crescer em presença desses contaminantes (STONER, 1993).

ZoBell (1946) identificou em áreas contaminadas mais de 100 espécies de microorganismos capazes de degradar hidrocarbonetos de petróleo. Yu *et al.* (2005) isolaram, a partir de um manguezal frequentemente impactado por descargas de efluentes industriais e domésticos, um consórcio bacteriano composto por *Rhodococcus* sp., *Acinetobacter* sp. e *Pseudomonas* sp. capaz de degradar hidrocarbonetos poliaromáticos. Chávez-Gómez *et al.*

(2003) verificaram a capacidade de biodegradação do fenantreno pelas bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, *Ralstonia pickettii*, *Pseudomonas* sp. e *Pseudomonas cepacea* e pelos fungos *Penicillium* sp., *Trichoderma viride*, *Alternaria tenuis* e *Aspergillus terreus*, isolados de diferentes solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. Ururahy *et al.* (1998) encontraram na borra oleosa gerada nas refinarias as bactérias *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas aureofaciens*, *Pseudomonas picketti*, *Flavobacterium indologenes*, *Xanthomonas maltophilia*, e *Ochrobactrum anthropi*, as leveduras *Candida tropicalis* e *Rhodotorula mucilaginosa*, além de dois fungos filamentosos até então não identificados, todos capazes de utilizar os hidrocarbonetos presentes no resíduo como única fonte de carbono.

Porém, Gray e Thornton (1928) encontraram em 60% dos solos amostrados não contaminados, a presença microorganismos com potencial para degradar hidrocarbonetos de petróleo (GRAY; THORNTON, 1928 *apud* CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). Chaîneau *et al.* (1999) identificaram em solos agrícolas as bactérias *Arthrobacter* sp., *Sphingomonas spiritiorum* e *Acinetobacter baumannii* e os fungos *Beauveria alba* e *Penicillium simplicissimum*, microorganismos potenciais na biodegradação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Segundo Leahy e Colwell (1990), há três mecanismos que contribuem para a adaptação da população nativa aos contaminantes: indução ou liberação de enzimas, mudanças genéticas e enriquecimento seletivo de microorganismos. A comunidade especializada em degradar hidrocarbonetos de petróleo normalmente constitui menos de 1% da população microbiana, mas em ambientes contaminados chegam a compor 10% da população (ATLAS, 1995). Contudo, o potencial de degradação dos microrganismos isolados de ambientes contaminados e não contaminados é semelhante (CHAÎNEAU *et al.*, 1999), já que possuem as mesmas vias metabólicas.

A atividade metabólica dos microorganismos faz com que reações de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo resultem na mineralização, na detoxicação ou na ativação do composto. A mineralização refere-se à completa conversão dos hidrocarbonetos em compostos inorgânicos, como dióxido de carbono e água. A detoxicação é a transformação dos hidrocarbonetos em produtos intermediários, menos ou não tóxicos. E a ativação é a formação de produtos, intermediários ou finais, mais tóxicos que os originais (SUTHERSAN, 1996).

A mineralização acontece por processos metabólicos, ou seja, os compostos orgânicos são utilizados como fonte de energia ou incorporados para crescimento dos microorganismos. Ao contrário da detoxicação e da ativação, que são obtidas por processos co-metabólicos e

não resultam em quantidade de energia suficiente para promover o crescimento microbiano (ADRIAENS; HICKEY, 1993). Os processos co-metabólicos são essenciais em culturas mistas, pois modificam a estrutura do substrato, tornando-o disponível para outros microorganismos (KNACKMUSS, 1996). Nos hidrocarbonetos recalcitrantes a biodegradação ocorre por processos co-metabólicos, enquanto que os hidrocarbonetos mais simples são mineralizados (ATLAS, 1981).

Mas para que os microorganismos consigam degradar os hidrocarbonetos é necessário que sejam transformados em intermediários comuns de suas rotas catabólicas (JACQUES *et al.* 2007), já que o fundamento bioquímico da biodegradação está baseado na cadeia respiratória (MAROTO ARROYO; ROGEL QUESADA, 2002).

Os *n*-alcanos são biodegradados por ação da enzima monooxigenase e que, comumente, oxida o carbono terminal formando um álcool correspondente. Por oxidações sucessivas é convertido em aldeído e depois em ácido graxo. Ao entrar na rota metabólica, o ácido graxo é transformado em duas unidades menores de ácido graxo e acetilcoenzima A, com eventual liberação de dióxido de carbono. A oxidação subterminal converte o *n*-alcano em cetona, este a éster, que hidrolisado é transformado em ácido carboxílico e álcool, sendo este último oxidado e convertido em acetilcoenzima A (ATLAS, 1981).

Cicloalcanos são particularmente resistentes ao ataque microbiano. Os cicloalcanos, substituídos ou não, podem ser oxidados diretamente ou por co-metabolismos. Os cicloalcanos não substituído são oxidados por co-metabolismo a álcool e cetona, para posterior rompimento do anel (ATLAS, 1981). Enquanto que os cicloalcanos substituído sofrem oxidação direta, que geralmente ocorre na posição do substituinte, formando um composto cíclico de ácido carboxílico e posteriormente um composto aromático.

A degradação aeróbia dos compostos aromáticos (FIGURA 6) por vias metabólicas bacterianas ocorre inicialmente pela ação de enzimas intracelulares chamadas dioxigenases, que incorporam ao anel benzênico dois átomos de oxigênio, formando um dihidrodiol. Este composto é rearomatizado pelas enzimas desidrogenases, onde pode haver a formação de catenol, protocatenol ou gentisato. A partir de então acontece a clivagem destes compostos, que pode ocorrer na posição orto ou meta. A clivagem pela via orto é realizada pela enzima intradiol e dá origem ao ácido *cis*-muconato, que é convertido em succinato e acetilcoenzima A. A enzima extradiol faz a clivagem pela via meta, dando origem ao 2-hidroximucônico semialdeído, convertido posteriormente em piruvato e acetaldeído (BARBIERI, 1997; ATLAS, 1981).

A degradação por fungos é realizada através da incorporação de um átomo de oxigênio no anel benzênico pelas enzimas monooxigenases, formando um óxido de areno. Este intermediário é hidrolisado por uma epóxido hidrolase, produzindo *trans*-diidrodióis. O óxido de areno também pode ser rearranjado por processos não enzimáticos e transformado em fenol ou, ainda, ser conjugado com sulfato, ácido glicurônico ou glicose (BARBIERI, 1997; CERNIGLIA, 1997).

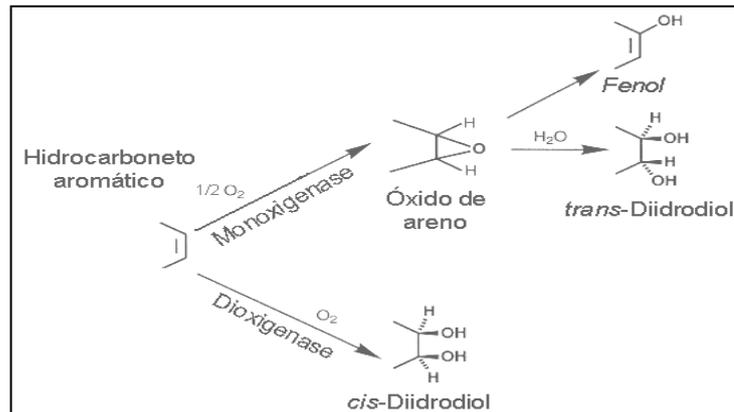


FIGURA 6 - Rotas de biodegradação de compostos aromáticos, adaptado de Cerniglia (1997)

Muitos estudos apontam os fungos da podridão branca como microorganismos potenciais na degradação de hidrocarbonetos poliaromáticos, dentre eles destacam-se: *Schizophyllum commune*, *Pycnoporus coccineus*, *Coprinus cinereus* e *Pleurotus ostreatus* (MATSUBARA; LYNCH; DE LEIJ, 2006), *Phanerochaete chrysosporium* (DZUL-PUC *et al.*, 2005) e *Bjerkandera* sp. (KOTTERMAN; VIS; FIELD, 1998). Esses fungos lignolíticos excretam enzimas como lignina peroxidase, peroxidase dependente de manganês e lacase para a oxidação extracelular da lignina e, por serem enzimas não-específicas, podem atuar também sobre os hidrocarbonetos poliaromáticos (JOHNSEN; WICK; HARMS, 2005). As enzimas são induzidas por metabolitos secundários sob baixas condições nutricionais, as quais oxidam os HPA a HPA-quinonas e separam os anéis aromáticos condensados que, em alguns casos, são mineralizados (CERNIGLIA, 1997).

2.5 BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação vem sendo aplicada com êxito há décadas em solos e águas contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (MAROTO ARROYO; ROGEL QUESADA,

2002) como alternativa aos tratamentos físico-químicos, menos onerosa e agressiva ao meio ambiente (MOLINA-BARAHONA *et al.*, 2004), pois utiliza o potencial de degradação que organismos vivos, geralmente microorganismos, possuem (VIDALI, 2001).

A biorremediação pode ser realizada por três processos de degradação: atenuação natural, bioaumento e bioestimulação. A atenuação natural, também chamada de degradação passiva, ocorre sem a intervenção antrópica, geralmente utilizada em áreas onde as condições naturais do ambiente atendem às exigências dos microorganismos. O bioaumento é a inoculação de uma grande quantidade de microorganismos, não necessariamente nativos, para acelerar o processo de biodegradação. E a bioestimulação, como seu nome indica, consiste em estimular o crescimento dos microorganismos nativos como, por exemplo, com a adição de nutrientes e a injeção de oxigênio (U.S.EPA, 2006).

Os processos de biorremediação podem ser executados *in-situ* ou *ex-situ*. Nos processos *in-situ* o tratamento é realizado no próprio local, enquanto que nos processo *ex-situ* o material contaminado é encaminhado para áreas com infraestrutura fixa (U.S.EPA, 2006), como *landfarmings*, biorreatores e biopilhas. No caso de adição de matéria orgânica às biopilhas, o processo passa a ser chamado de compostagem (JØRGENSEN; PUUSTINEM; SUORTTI, 2000).

Nos últimos anos, tem havido uma tendência crescente na utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos (PANDEY *et al.*, 2000). A utilização destes resíduos para estimular o crescimento de microorganismos em áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo tem apresentado bons resultados de biodegradação (SEMPLE; REID; FERMOR, 2001; U.S.EPA, 2006), como mostraram os trabalhos de Roldán-Martín *et al.* (2006) com adição de grãos de café em solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo; Molina-Barahona *et al.* (2004) com resíduos de milho e cana-de-açúcar em solo contaminado com óleo diesel; Jørgensen, Puustinem e Suortti (2000) com casca de árvore em solo contaminado com óleo lubrificante e óleo diesel, entre outros.

2.6 VARIÁVEIS ECOFISIOLÓGICAS PARA A BIORREMEDIAÇÃO

Segundo STONER (1993), a eficiência do processo de biorremediação deve considerar as variáveis ecofisiológicas, ou seja, as condições ambientais que influenciam a atividade da população microbiana (SUTHERSAN, 1996).

2.6.1 Substrato

Cada hidrocarboneto de petróleo possui uma susceptibilidade diferente ao ataque microbiano. Acreditava-se que a biodegradação ocorreria primeiramente em *n*-alcanos, depois alcanos ramificados, aromáticos de baixo peso molecular, cicloalcanos, poliaromáticos e, por último, em resinas e asfaltenos (LEAHY; COLWELL, 1990). Portanto, nos hidrocarbonetos saturados a resistência é maior à medida que a cadeia aumenta ou ramifica e quanto mais insaturada for a cadeia carbônica, mais difícil ou lenta será a biodegradação. Igualmente, nos hidrocarbonetos aromáticos a dificuldade de biodegradação aumenta com o número de anéis (ZOBELL, 1946; WEISMAN, 1998).

De acordo, Chaîneau *et al.* (1999), trabalhando com solo agrícola na biodegradação de óleo de perfuração de poços de petróleo *on-shore*, perceberam que a degradação de hidrocarbonetos saturados foi maior que a dos aromáticos e, que, as resinas resistiram ao ataque microbiano. Porém, Chaillan *et al.* (2006), ao contrário, foram surpreendidos com a assimilação parcial de resinas e asfaltenos após um ano de biorremediação do solo também contaminado com óleo de perfuração de poços de petróleo *on-shore* e óleo cru e, entretanto, os alcanos lineares não foram completamente removidos.

Assim, a persistência no ambiente depende, além da qualidade, também da quantidade de hidrocarbonetos na mistura (ATLAS, 1995), como comprovaram Ururahy *et al.* (1998) na biodegradação de borra oleosa, visto que a densidade microbiana foi maior nas menores concentrações de hidrocarbonetos.

2.6.2 Nutrientes

Muitos nutrientes são essenciais aos microorganismos, especialmente: nitrogênio, para compor proteínas e ácidos nucleicos; fósforo, para a síntese de ácidos nucleicos e fosfolípidios e potássio, para a catalise enzimática de diversas reações (ROSATO, 1997).

Com o aumento da quantidade de carbono provocado pela presença de hidrocarbonetos, aumenta a quantidade de carbono disponível para os microorganismos e há, portanto, a necessidade de nutrientes em quantidade suficiente para que todo o carbono presente seja convertido em biomassa. Assim, a maior limitação na biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo é a disponibilidade de nutrientes, pois

concentrações muito baixas de nutrientes restringem a biodegradação (MARGESIN; ZIMMERBAUER; SCHINNER, 2000; DIBBLE; BARTHA, 1979).

2.6.3 pH

Margesin, Zimmerbauer e Schinner (2000) encontraram uma correlação significativa entre a biomassa do solo e o pH, reafirmando que os microorganismos têm seu crescimento máximo em ambientes com valores de pH próximos à neutralidade (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). Embora possam ser encontrados em uma larga faixa de pH, desde ambientes extremamente ácidos, com pH em torno de 2,5 e em pH muito básico, entre 10 e 12 (SUTHERSAN, 1996). Porém, condições extremas de pH reduzem a capacidade dos microorganismos em degradar os hidrocarbonetos (RAHMAN *et al.*, 2002), pois interfere nas funções celulares, no transporte pela membrana celular, no equilíbrio das reações de catálise e a na produção de energia celular (SUTHERSAN, 1996). No entanto, Dibble e Bartha (1979) mostraram o efeito positivo na biodegradação de lodo oleoso quando o pH foi elevado de 5,0 a 7,8, obtendo a maior taxa de emissão de CO₂.

2.6.4 Água

A água é fator limitante para a biodegradação (LEAHY; COLWELL, 1990), pois é responsável pelos processos de solubilização dos hidrocarbonetos, dissolução e transporte de nutrientes (MAROTO ARROYO; ROGEL QUESADA, 2002), além de fundamental para o metabolismo dos microorganismos (LEAHY; COLWELL, 1990).

Comumente, a quantidade de água requerida para a biodegradação aeróbia varia entre 50 e 70% da capacidade de campo (DIBBLE; BARTHA, 1979). Visto que, teores baixos de umidade podem inibir a atividade microbiana e teores elevados comprometem a aeração do meio (MAROTO ARROYO; ROGEL QUESADA, 2002; DIBBLE; BARTHA, 1979). Entretanto, diversos trabalhos vêm utilizando valores extremos de umidade, próximos de 20 e de 80% da capacidade de campo (FLETCHER, 1994). Por outro lado, a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo pouco hidrossolúveis não é influenciada pela quantidade de água do meio, pois tendem a ficar fortemente retidos na matriz, diminuindo o acesso dos microorganismos ao contaminante (VAN HAMME; SINGH; WARD, 2003). Como mostrou

o trabalho de Dibble e Bartha (1979) na biodegradação de lodo oleoso, no qual obtiveram para as umidades de 30, 60 e 90% da capacidade de campo a mesma taxa de emissão de CO₂.

2.6.5 Oxigênio

A presença de oxigênio estimula a atividade microbiana e aumenta a taxa de volatilização dos hidrocarbonetos, favorecendo a biodegradação (MAROTO ARROYO; ROGEL QUESADA, 2002). Para Leahy e Colwell (1990), a oxidação dos hidrocarbonetos por ação microbiana ocorre apenas em condições ambientais aeróbias. Contrapondo a isto, Atlas (1981) levanta a questão da necessidade absoluta de oxigênio para a biodegradação de hidrocarbonetos, visto que estes estão sujeitos também à biodegradação anaeróbia, embora afirme que a presença de oxigênio confere uma maior taxa de biodegradação aos hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

2.6.6 Temperatura

A temperatura é o fator ambiental de maior importância na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996), pois influencia a natureza física e a composição química dos hidrocarbonetos, refletindo no metabolismo dos microorganismos e na composição da comunidade microbiana (ATLAS, 1981).

Embora a biodegradação possa ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, há um intervalo de temperatura ótima, no qual o crescimento é máximo. Para os microorganismos criofílicos varia entre 10 e 15° C, para mesofílicos de 25 a 40° C e acima de 40° C para termofílicos (SUTHERSAN, 1996). Neste intervalo a taxa de crescimento dos microorganismos dobra a cada incremento de 10° C na temperatura, enquanto o decréscimo resulta na diminuição da atividade microbiana (DIBBLE; BARTHA, 1979).

Geralmente temperaturas entre 30 e 40° C apresentam os valores máximos na biodegradação hidrocarbonetos de petróleo (ROSATO, 1997), pois em temperaturas mais baixas há um aumento da viscosidade e uma redução no processo de volatilização dos hidrocarbonetos (ATLAS, 1981). Entretanto, no trabalho realizado por Dibble e Bartha (1979) a biodegradação de lodo oleoso apontou o melhor resultado a 37° C, quando medido através da taxa de emissão de CO₂; mas comparando os níveis residuais de hidrocarbonetos,

perceberam que após 20° C a taxa de degradação permaneceu constante, mostrando que o aumento da temperatura não estimulou os processos metabólicos.

2.6.7 Influência dos materiais estruturantes

1. A adição de material estruturante pode contribuir significativamente no processo de biodegradação, tornando os solos mais propícios à biorremediação (SANTOS *et al.*, 2007). Um dos benefícios da adição de material estruturante, segundo Pèrez-Armendáriz *et al.* (2004), é o aumento da porosidade, pois a disponibilidade e transferência de oxigênio afetam a taxa de biodegradação. Morais (2005) reduziu em torno de 80% os hidrocarbonetos de petróleo de lodo residual de *landfarming* através de biopilhas com adição de palha de arroz e atribuiu os resultados ao aumento da aeração causada pela adição do material estruturante.

A adição de resíduos agrícolas irá influenciar o balanço entre a taxa de imobilização e mineralização dos nutrientes e, portanto, resíduos com alta relação carbono:nutrientes podem causar a imobilização de nutrientes, deixando-os indisponíveis (KIEHL, 1985). Por outro lado, a adição de resíduos como bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de cenoura e outros materiais estruturantes aumentam a capacidade de retenção de água em solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (SEPÚLVEDA; TREJO, 2003).

De acordo com Santos *et al.* (2007), compostos com concentrações de material estruturante superiores a 300 g kg⁻¹ não apresentam bons resultados. Porém, Godoy-Faúndez *et al.* (2008) perceberam que o aumento da concentração de serragem ao solo contaminado com óleo combustível proporcionava uma maior redução do pH ao longo do tempo. Tal propriedade levou Moretto *et al.* (2005) a removerem 70% dos hidrocarbonetos poliaromáticos em solo com pH 12, utilizando no composto lodos ativados e resíduos de jardinagem.

A compostagem apresenta um perfil de temperatura constituído por 4 fases: *mesófila* (30 a 45° C), indica o início do processo, com uma elevação moderada na temperatura, é a fase com a maior quantidade de microorganismos; *termófila* (45 a 75° C), ocorre a elevação da temperatura ao ponto máximo devido à intensificação da atividade microbiana; *resfriamento*, há a redução da atividade microbiana e a temperatura decresce à temperatura ambiente e, por fim, *maturação*, na qual o composto é bioestabilizado (POTTER *et al.*, 1999; KIEHL, 1985). O tempo de cada fase da compostagem não está relacionado apenas com as condições operacionais, como a relação carbono:nitrogênio, a aeração, o número e a

frequência dos revolvimentos do composto, mas também com a degradabilidade do material estruturante, ou seja, com suas propriedades físicas e químicas, tais como porosidade, concentração de componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) e dos demais compostos químicos (DZUL-PUC *et al.*, 2005; KIEHL, 1985).

Segundo Meysami e Baheri (2003), a adição de materiais lignocelulósicos facilita o acesso dos fungos filamentosos aos contaminantes. Além disto, outros microorganismos associados ao material também podem ser capazes de degradar hidrocarbonetos (PÈREZ-ARMENDÁRIZ *et al.*, 2004), como os fungos da podridão branca (DZUL-PUC *et al.*, 2005).

Trabalhos comparativos sobre a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo com a adição de resíduos agroindustriais mostram que o bagaço de cana-de-açúcar favorece a degradação dos hidrocarbonetos e reduz o tempo de tratamento (DZUL-PUC *et al.*, 2005; MOLINA-BARAHONA *et al.*, 2004). O bagaço de cana-de-açúcar possui aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina (PANDEY *et al.*, 2000), uma constituição muito semelhante à de madeiras duras (DZUL-PUC *et al.*, 2005). Mas, quimicamente possui 50% de α -celulose, 30% de pentosanas e 2,4% de cinzas, considerado, portanto, como um rico reservatório de energia (PANDEY *et al.*, 2000) para o desenvolvimento microbiano.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ORIGEM DOS RESÍDUOS

O lodo das caixas separadoras foi coletado do leito de secagem da empresa Geoquímica - Supply Service, proveniente das caixas separadoras de oficinas mecânicas, empresas de transporte público, postos de combustíveis e de lava-jatos da cidade de Curitiba e região metropolitana. O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido de barracas de caldo de cana, localizadas em Curitiba.

O lodo foi homogeneizado, seco ao ar e peneirado em malha 4 mm e o bagaço de cana seco em estufa a 60° C por 48 h e triturado em moedor de forragem (FIGURA 7).



FIGURA 7 - Substratos utilizados no experimento (a) lodo da caixa separadora de água e óleo e (b) bagaço de cana-de-açúcar

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

A TABELA 1 apresenta as características físico-químicas do lodo da caixa separadora de água e óleos e do bagaço de cana-de-açúcar utilizados no experimento.

TABELA 1 - Análises físico-químicas para a caracterização dos substratos, lodo das caixas separadoras de água e óleo e bagaço de cana-de-açúcar, utilizados no experimento

Análise	Substrato		Método Analítico
	Lodo	Bagaço de Cana	
	g kg _{seco} ⁻¹		
Granulometria	Areia grossa	255,30	---
	Areia fina	218,40	---
	Silte	492,30	---
	Argila	34,00	---
Macronutrientes	N _{Total}	0,10	0,90
	P _{Total}	0,06	0,38
	K _{Total}	0,04	1,80
C _{Orgânico Total}	28,14	574,06	EMBRAPA (1997)
pH	7,32	5,81	---
Óleos e graxas	54,33	---	QUIMIS (2007)
Capacidade de campo	281,59	3.719,69	LUCHESE; FAVERO; LENZI (2002)

3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados 8 tratamentos, com 4 repetições. Cada unidade experimental totalizou 5 kg de compostos (base seca), conforme descrição dos tratamentos na TABELA 2.

TABELA 2 - Composição dos tratamentos e concentração mássica do bagaço de cana-de-açúcar

Tratamento	Composição	Concentração de Bagaço de Cana
		g kg _{seco} ⁻¹
L	Lodo	0
L+N	Lodo + Nutrientes	0
L+N+B1	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	10
L+N+B2	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	20
L+N+B5	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	50
L+N+B10	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	100
L+N+B20	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	200
L+N+B30	Lodo + Nutrientes + Bagaço da cana	300

Nos compostos com adição de nutrientes foram adicionados ureia, fosfato monoamônio e cloreto de potássio para a obtenção das seguintes relações: C:N = 30, C:P = 100 e C:K = 200. A umidade foi corrigida com água deionizada e foi mantida em torno de 60% da capacidade de campo durante o experimento.

Os compostos foram dispostos em vasos de 20 L (dimensão aproximada igual a 23 cm x 25 cm x 36 cm) com abertura de 5 cm de diâmetro, para minimizar a evaporação de água, mas permitir as trocas gasosas. O experimento foi conduzido em estufa, localizada no Setor de Ciências Agrárias da UFPR, a fim de reduzir a influência das variações de temperatura.



FIGURA 8 - Vista geral das unidades experimentais de compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar

3.4 MONITORAMENTO

O experimento foi iniciado em 03 de junho de 2007 e durante 129 dias foram monitorados os seguintes parâmetros: umidade, pH, condutividade elétrica, produção de CO₂ pela atividade microbiana, concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto (COV), temperatura interna do composto e temperatura ambiente, com periodicidade conforme descrito nas TABELAS 3 e 4.

TABELA 3 - Periodicidade do monitoramento nos tratamentos para os parâmetros umidade e respiração microbiana através da produção de CO₂

Parâmetro	Dias																							
	2	3	5	7	10	14	20	21	30	40	42	50	59	60	70	76	80	90	93	100	110	111	120	129
Umidade					x		x		x	x		x		x	x		x	x		x	x		x	
Respiração	x	x	x	x	x	x		x	x		x		x			x			x				x	

TABELA 4 - Periodicidade do monitoramento nos tratamentos para os parâmetros concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto, pH, condutividade elétrica, temperatura interna do composto e temperatura ambiente, respectivamente: COV, pH, CE, Ti e Ta

Parâmetro	Dias																							
	0	1	3	6	10	13	17	20	24	27	31	38	45	52	59	66	73	87	101	115	129			
COV	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
pH	x	x	x		x		x		x		x		x		x		x	x	x	x	x		x	
CE	x	x	x		x		x		x		x		x		x		x	x	x	x	x		x	
Ti	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ta	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

3.4.1 Umidade

Na determinação da umidade foram pesados de 10 g de composto, seco em estufa a 60 °C por 48 h, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado novamente. A massa de água adicionada era correspondente à média evaporada por tratamento, necessária para manter a umidade em 60% da capacidade de campo.

3.4.2 Respiração Microbiana

A respiração microbiana foi realizada pelo método utilizado por López *et al.* (1998) modificado. Foram pesados 50 g de composto (base úmida) e acondicionados em frasco hermético de polietileno opaco com capacidade de 1 L. Juntamente foram colocados dois

recipientes: um contendo 20 mL de água, mantendo saturada a atmosfera do frasco, e outro contendo 20 mL de solução de NaOH a 2 N, para a captura do CO₂ produzido pela respiração microbiana (FIGURA 9). Os respirômetros foram incubados a 25° C.

Para a quantificação do CO₂ capturado pela solução alcalina foi retirada uma alíquota de 5 mL e titulada com HCl a 1 N, acrescido de 20 mL BaCl₂ a 1 N e 2 gotas de fenolftaleína. A solução alcalina foi renovada sucessivamente após cada titulação e o composto reincubado até o término do experimento.

A capacidade de campo foi mantida em torno de 60%. Para tanto, foi montado um respirômetro adicional para cada tratamento e a massa de água perdida repostada na data da titulação. A quantificação da massa de água perdida foi realizada segundo a metodologia descrita em 3.4.1 para a determinação da umidade, utilizando aproximadamente 2 g de composto em cada amostragem.



FIGURA 9 - Construção dos respirômetros para a captura de CO₂ produzido pela atividade microbiana

3.4.3 Compostos Organo-Voláteis

A concentração dos COV na atmosfera do composto foi medida através do Detector de Foto-Ionização (PID) de campo, com lâmpada UV (Ultravioleta) de 10,6 eV (FIGURA 10). Foi realizada a análise de *headscape*, conforme procedimento proposto na instrução normativa do Instituto Ambiental do Paraná, IN DIRAM 105.008/2003 (PARANÁ, 2003) modificado.

Para a análise foram coletados aproximadamente 100 g do composto (base úmida), acondicionados em saco de polietileno e imediatamente lacrados. A amostra foi destorroada, agitada manualmente por 30 s para a liberação dos gases presente nos poros e mantida em repouso por 15 min em estufa a 25 °C. A amostra foi novamente agitada por 15 s antes da medição.



FIGURA 10 - Medição de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto

O monitoramento de compostos organo-voláteis do solo é uma técnica padrão em locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (HÖHENER *et al.*, 2006); porém ressalta-se que a quantificação destes compostos é apenas um indicativo da presença de substâncias orgânicas, ionizáveis em determinada faixa de energia. Portanto, não exprime a taxa emissão de compostos organo-voláteis para a atmosfera, mas sim a concentração destes na atmosfera do composto no momento da medição.

Assim, a fim de correlacionar a concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto com a biodegradação dos hidrocarbonetos, foi determinada a área sob a curva de concentração dos compostos organo-voláteis ao longo do tempo. A área foi calculada pelo programa SURFER® version 8³, com grade triangular e interpolação linear.

³ SURFER® é um *software* utilizado para delimitação de área de contorno e mapeamento de superfície, executado sob licença da Microsoft Windows.

3.4.4 Condutividade Elétrica e pH

Em um erlenmeyer foram adicionados 10 g do composto (base úmida) e 90 mL de água destilada. A mistura foi agitada mecanicamente por 15 min a 220 rpm. A fração solubilizada foi transferida para um recipiente plástico para a medição da condutividade elétrica em um condutivímetro portátil com constante de célula $K=1$ (FIGURA 11). A fração solubilizada foi reagitada manualmente com um bastão de vidro por 30 s para a medição do pH em pHmetro digital de bancada.



FIGURA 11 - Medição da condutividade elétrica na fração solubilizada

3.4.5 Temperatura

Para a medição da temperatura ambiente da estufa e a temperatura interna no centro do composto foi utilizado um termômetro de mercúrio (FIGURA 12).



FIGURA 12 - Medição da temperatura interna do composto

3.5 QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

A quantificação de óleos e graxas foi realizada por extração em Soxlet (FIGURA 13), conforme metodologia proposta por QUIMIS (2007) modificada. Foram pesados 10 g de composto (base úmida), encartuchados em papel filtro, acondicionados no dedal de celulose e recobertos com algodão. Utilizou-se como solvente extrator 200 mL *n*-hexano e tempo de extração de 2 h. Após a recuperação do solvente o material residual foi levado à estufa a 70 °C por 15 min e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente.

Para a remoção de eventuais resíduos de óleos e graxas no dedal de celulose, foram recirculados 150 mL de solvente durante 30 min, conforme sugerido pelo fabricante.



FIGURA 13 - Conjunto extrator de óleos e graxas

3.6 QUANTIFICAÇÃO DE MICROORGANISMOS

Ao final do experimento foram quantificados os microorganismos, bactérias e fungos do composto, capazes de utilizar hidrocarbonetos de petróleo como única fonte de carbono através da contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) em placa de Petri. O meio mineral utilizado para bactérias e fungos foi proposto por Pérez-Armendáriz *et al.* (2004), com adição de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de estreptomicina e 4 mL L^{-1} de rosa bengala para o meio fúngico. Como fonte de carbono foi utilizada uma mistura, de gasolina comum e óleo diesel na

proporção 1:1 (em massa). Para a formação de uma atmosfera saturada de hidrocarbonetos no interior da placa, foi impregnado papel filtro com a mistura de hidrocarbonetos e fixado na parte superior da placa de Petri.

Para o isolamento dos microorganismos foram pesados 10 g (base úmida) de compostos, adicionados em 90 mL de solução salina de NaCl a 9% (em massa) e agitados mecanicamente por 10 min a 220 rpm. Foram realizadas diluições sucessivas e inoculadas as concentrações de 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} $\text{g}_{\text{composto}} \text{mL}_{\text{solução salina}}^{-1}$. As placas foram incubadas a 25 °C durante 7 dias para a contagem das bactérias e 10 dias para a dos fungos (FIGURA 14).



FIGURA 14 - Placas de Petri com os microorganismos inoculados

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os resultados foram analisados estatisticamente pelo programa ASSISTAT versão 7.5 beta⁴. Utilizou-se para a análise de variância o delineamento inteiramente casualizado (DIC) e a comparação entre as médias foi realizada pelo Teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade. Para os fatores quantitativos, concentração de bagaço de cana-de-açúcar, foi utilizada a regressão na análise de variância e para a correlação entre variáveis foi aplicada a regressão simples entre variáveis.

⁴ ASSISTAT é um *software* estatístico desenvolvido pelo Prof. Dr. Francisco de Assis da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, disponível em <<http://www.assistat.com>>.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

Após os 129 dias, a concentração residual de óleos e graxas do lodo das caixas separadoras foi inferior à concentração inicial (TABELA 1). A FIGURA 15 mostra as diferenças entre os tratamentos pela a adição de nutrientes e de bagaço de cana-de-açúcar.

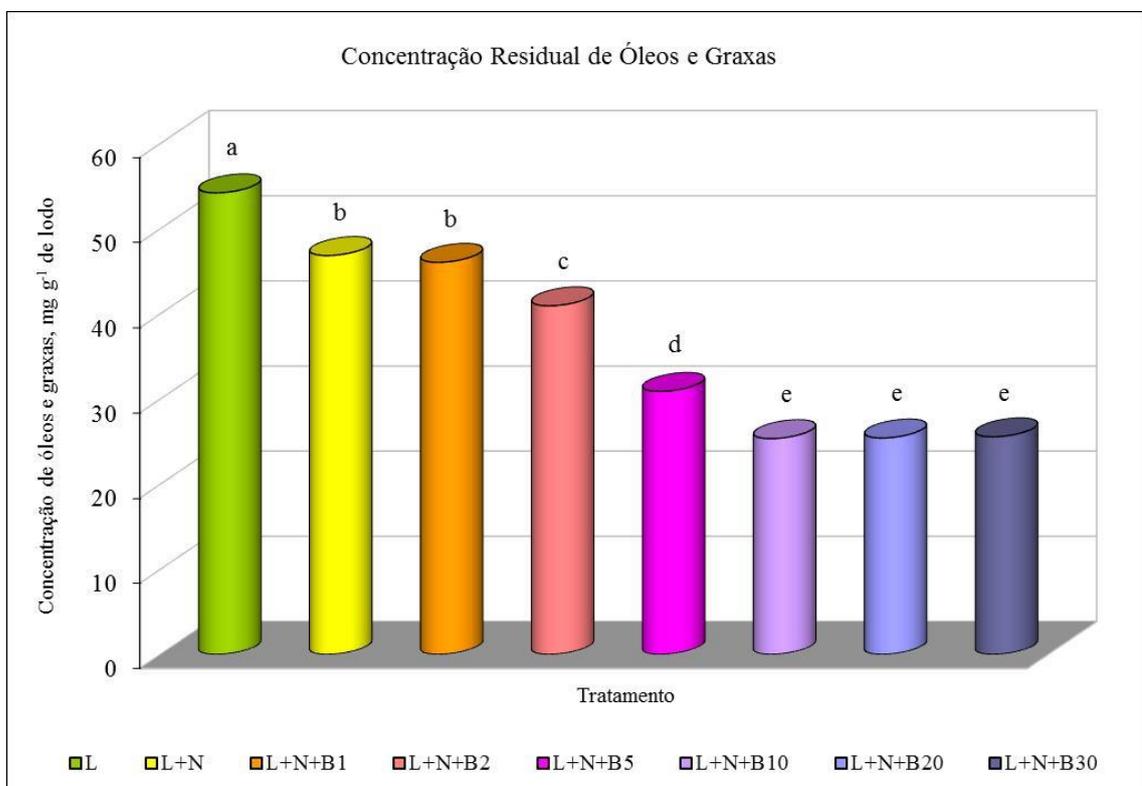


FIGURA 15 - Concentração residual de óleos e graxas, isento de bagaço de cana-de-açúcar, após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 5,46% ($p < 0,01$). Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%

Comparando com o valor inicial de óleos e graxas (TABELA 1), o tratamento controle (L) reduziu em apenas 0,2% a concentração de óleos e graxas. A baixa biodisponibilidade dos hidrocarbonetos foi provavelmente um dos fatores limitantes para a ação dos microorganismos, como observado por Moura, Santos e Rizzo (2006). Entretanto, esta

redução não é decorrente apenas da atividade da população microbiana, mas principalmente da volatilização de alguns poucos hidrocarbonetos.

A adição de nutrientes (L+N) e a associação com bagaço de cana a 10 g kg^{-1} (L+N+B1) proporcionou uma redução de óleos e graxas análoga, igual a 14 e 15%, respectivamente. Confirmando os resultados obtidos por Rocha, Azevedo e Rizzo (2006), que trabalhando em biorreator com solo contaminado em laboratório com óleo cru e sem adição de material estruturante, reduziram em aproximadamente 13% a concentração de óleos e graxas em 42 dias. Nas mesmas condições, Menezes, Rizzo e Santos (2007) também obtiveram resultados semelhantes, removendo em torno de 14% de óleos e graxas e 15% de HTP (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), após 7 semanas.

A comparação dos resultados com o tratamento L reafirma a importância da adição de nutrientes para a degradação biológica de resíduos oleosos, como constataram Lee *et al.* (2006) e Margesin, Zimmerbauer e Schinner (2000). Cabe salientar que, concentrações muito baixas de bagaço de cana não contribuem para o aumento da biodegradação dos hidrocarbonetos.

Com o aumento da concentração de bagaço de cana para 20 g kg^{-1} (L+N+B2) houve um aumento de 25% na biodegradação de óleos e graxas. O resultado obtido confirma que o uso de material estruturante em concentrações a partir de 20 g kg^{-1} apresenta melhores resultados (MOLINA-BARAHONA *et al.*, 2004). Trabalhando nesta mesma concentração de bagaço de cana, Pèrez-Armendáriz *et al.* (2004) constataram uma remoção de 54% de HTP do solo contaminado com óleo diesel após 16 dias.

O aumento da concentração de bagaço de cana para 50 g kg^{-1} (L+N+B5) resultou na redução de 43% de óleos e graxas. Nesta mesma proporção, mas com adição de serragem como material estruturante, Rocha, Azevedo e Rizzo (2006) obtiveram uma remoção de 28% de óleos e graxas em 42 dias. E, Santos *et al.* (2007) removeram, após 160 dias, 44% dos HTP em sistema de biopilhas com solo contaminado em laboratório com óleo cru e adição de casca de coco verde.

A elevação da concentração de bagaço de cana para 100 g kg^{-1} (L+N+B10) proporcionou uma remoção ainda maior de hidrocarbonetos, reduzindo a concentração de óleos e graxas em 53%. Enquanto que no trabalho de Menezes, Rizzo e Santos (2007), a adição de serragem, também a 100 g kg^{-1} , reduziu a concentração de óleos e graxas em 23% e de HTP em 35%, após 7 semanas. Santos *et al.* (2007), utilizando casca de coco verde na mesma concentração, removeram 40% dos HTP em 160 dias.

O aumento da concentração de bagaço de cana acima de 100 g kg⁻¹ não correspondeu ao aumento na remoção dos hidrocarbonetos, visto que nas concentrações de bagaço de cana igual a 200 g kg⁻¹ (L+N+B20) e 300 g kg⁻¹ (L+N+B30) a redução na concentração de óleos e graxas também foi em torno de 53%, para ambos. Assim como Godoy-Faúndez *et al.* (2008), que também não encontraram diferença na concentração residual de óleo diesel, em torno de 40% após 56 dias, trabalhando em biorreatores com compostos de solo e serragem contaminados com óleo diesel proporções de 1:3, 1:1 e 3:1. Possivelmente a biodisponibilidade dos hidrocarbonetos foi restringida pelo excesso de material orgânico (ANTÍZAR-LADISLAO; LOPEZ-REAL; BECK, 2006). Pois, como relatado por diversos autores, materiais orgânicos como bagaço de cana, serragem, casca de coco e outros têm a capacidade de adsorver hidrocarbonetos de petróleo (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007; SILVA; GOMES; ALSINA, 2007; BRANDÃO, 2006), reduzindo a concentração dos contaminantes em níveis abaixo de limiar de indução enzimática, como sugeriram Fogarty e Tuovinen (1991) para hidrocarbonetos halogenados.

No entanto, de acordo com a curva de regressão na análise de variância (FIGURA 16), o efeito do bagaço de cana-de-açúcar sobre a remoção de óleos e graxas pode atingir o máximo de 66%, com a adição de 225 g kg⁻¹ de lodo da caixa separadora.

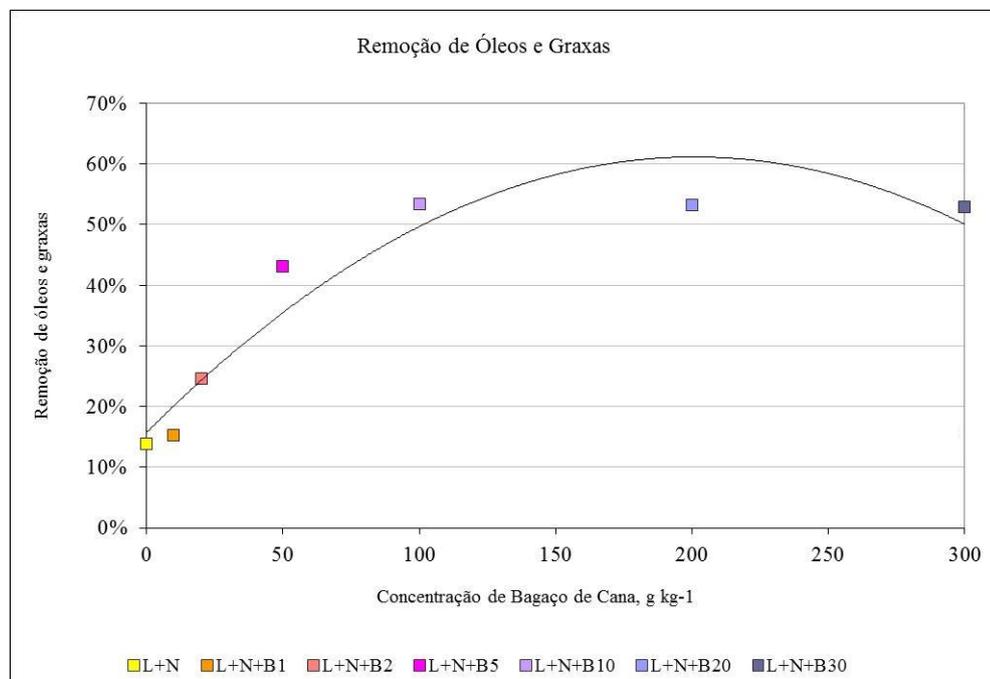


FIGURA 16 - Regressão na análise de variância entre a concentração de bagaço de cana-de-açúcar e a remoção percentual de óleos e graxas após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana. CV = 10,81% (p<0,01). $r^2 = 0,91$

4.2 CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANO-VOLÁTEIS

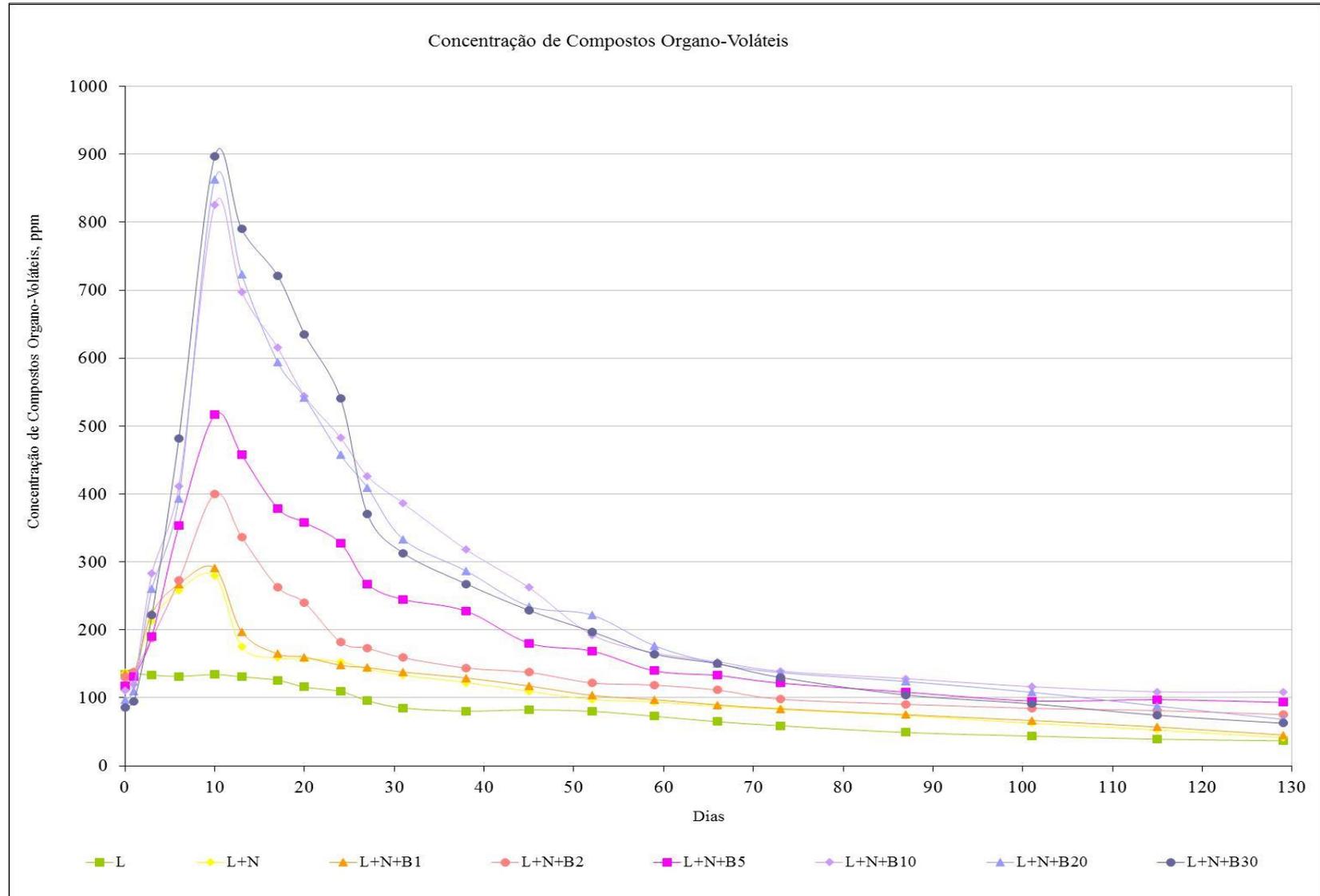


FIGURA 17 - Curva de concentração temporal dos compostos organo-voláteis na atmosfera do composto durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar

Como mostrado na FIGURA 17, a concentração inicial de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto nos tratamentos L, L+N, L+N+B1, L+N+B2 e L+N+B5, L+N+B10, L+N+B20 e L+N+B30 foi de 135, 137, 136, 130, 118, 110, 97 e 86 ppm, respectivamente. Tal diferença foi ocasionada pela diluição dos contaminantes, decorrente da adição do bagaço de cana-de-açúcar.

Com exceção do tratamento controle (L), constatou-se uma rápida elevação na concentração dos compostos organo-voláteis nos primeiros dias. Provavelmente reflexo da volatilização de compostos leves, como também constatado por Jørgensen; Puustinen e Suortti (2000), e da biodegradação de compostos mais simples presentes no lodo (U.S.EPA, 2006). Atingindo o valor máximo em torno do 10º dia, a dessorção e/ou produção hidrocarbonetos voláteis neste período dobrou com a adição de nutriente (L+N e L+N+B1) e aumentou de três (L+N+B2) a dez (L+N+B30) vezes com a adição de bagaço de cana. Entre o 10º e o 66º dia houve uma queda acentuada na concentração dos compostos organo-voláteis, período quando possivelmente iniciou-se a biodegradação dos compostos mais pesados, mantendo uma redução sutil até o final do experimento.

Na FIGURA 18 são mostradas as áreas sob a curva de concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto ao longo do tempo.

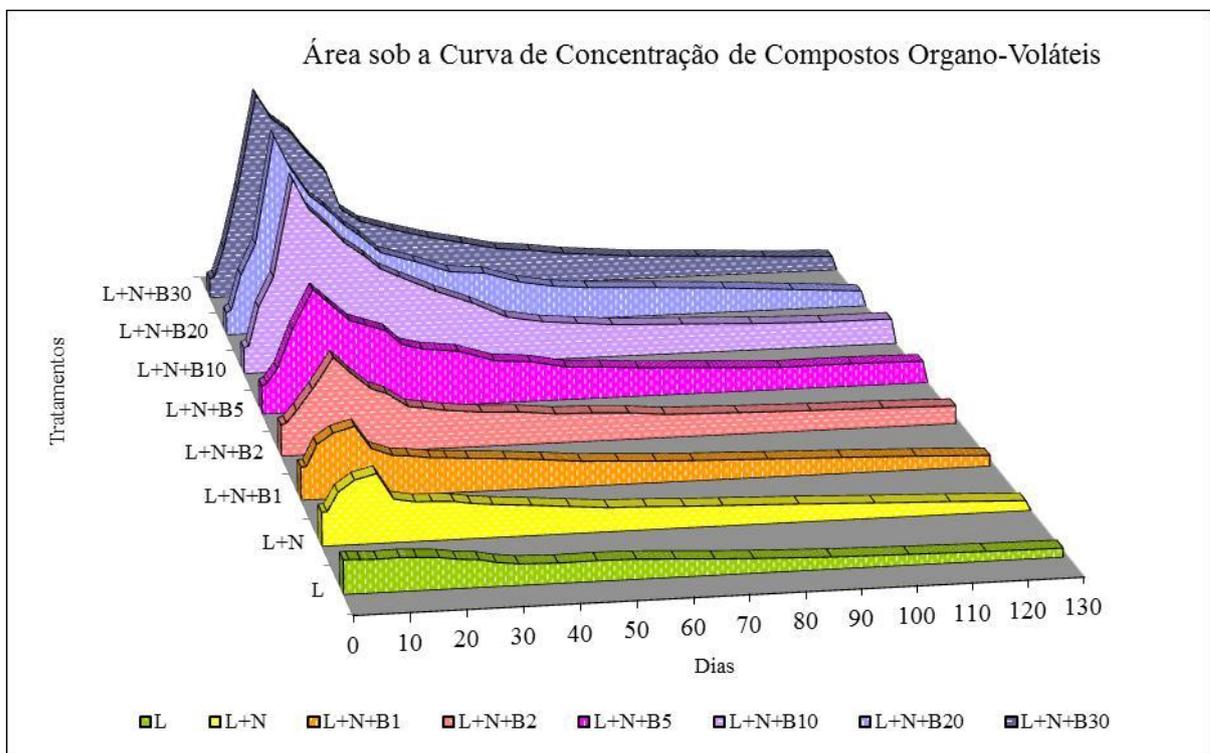


FIGURA 18 - Área sob a curva de concentração temporal dos compostos organo-voláteis na atmosfera do composto durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar

As diferenças entre os tratamentos (FIGURA 19) indicam que durante o experimento a dessorção e/ou produção de hidrocarbonetos voláteis na atmosfera do tratamento controle (L) foi menor que nos demais tratamentos, devido às condições abióticas. A pouca disponibilidade de nutriente comprometeu principalmente a produção de hidrocarbonetos, visto que com a adição de nutrientes (L+N) a concentração de compostos organo-voláteis praticamente dobrou. Assim como a adição de bagaço de cana-de-açúcar na concentração 10 g kg⁻¹ (L+N+B1), que não foi suficiente para elevar a concentração de compostos organo-voláteis. Ao contrário dos demais tratamentos, cuja adição de bagaço de cana favoreceu a dessorção e/ou produção de hidrocarbonetos voláteis, visto que nos tratamentos L+N+B2 e L+N+B5 a concentração de compostos organo-voláteis triplicou e nos tratamentos L+N+B10, L+N+B20 e L+N+B30 aumentou cerca de cinco vezes em relação ao controle (L).

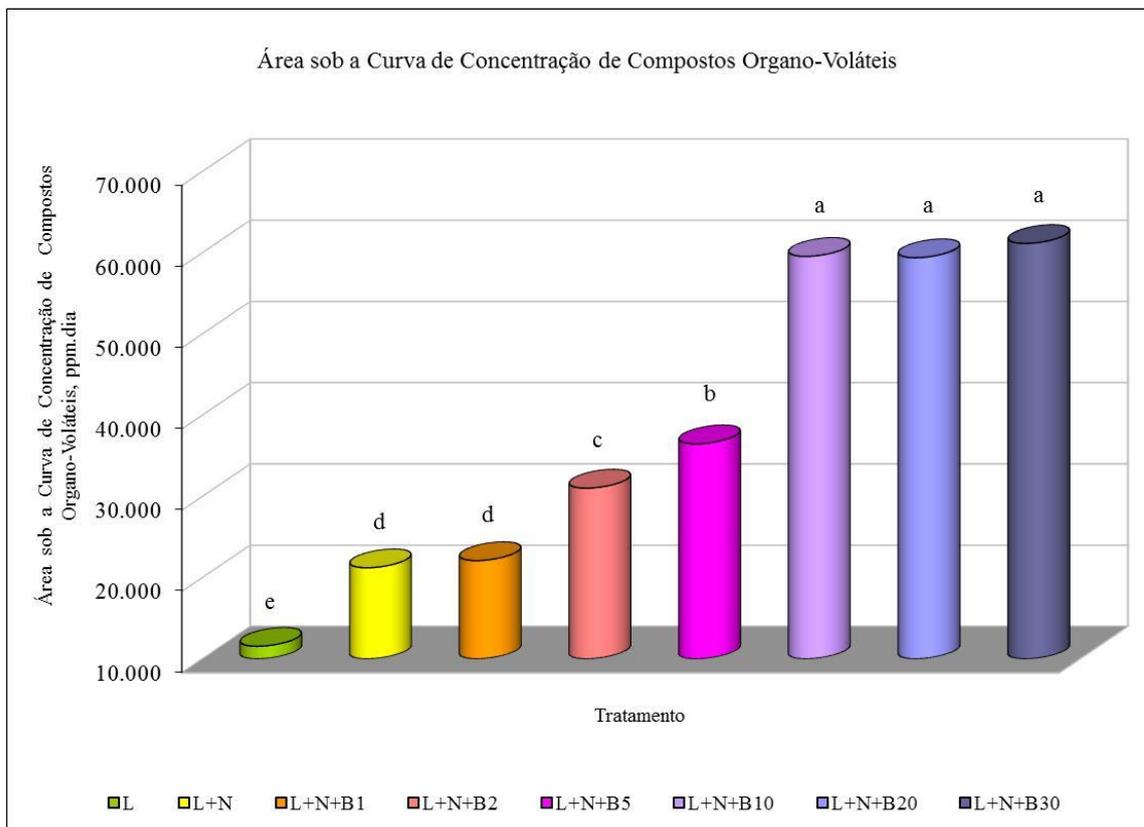


FIGURA 19 – Área sob a curva de concentração temporal dos compostos organo-voláteis na atmosfera do composto após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 3,23% ($p < 0,01$). Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%

Contudo, a partir da concentração de bagaço de cana igual a 100 g kg^{-1} outros fatores, como a dificuldade de acesso dos microorganismos aos contaminantes pela diluição e, quiçá, maior quantidade de hidrocarbonetos adsorvidos ao bagaço de cana, restringiram o aumento dos compostos organo-voláteis. No entanto, a curva de regressão na análise de variância (FIGURA 20) mostra que área sob a curva de concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto ao longo do tempo pode alcançar um máximo de 65.500 ppm d com a adição de bagaço cana igual a 219 g kg^{-1} .

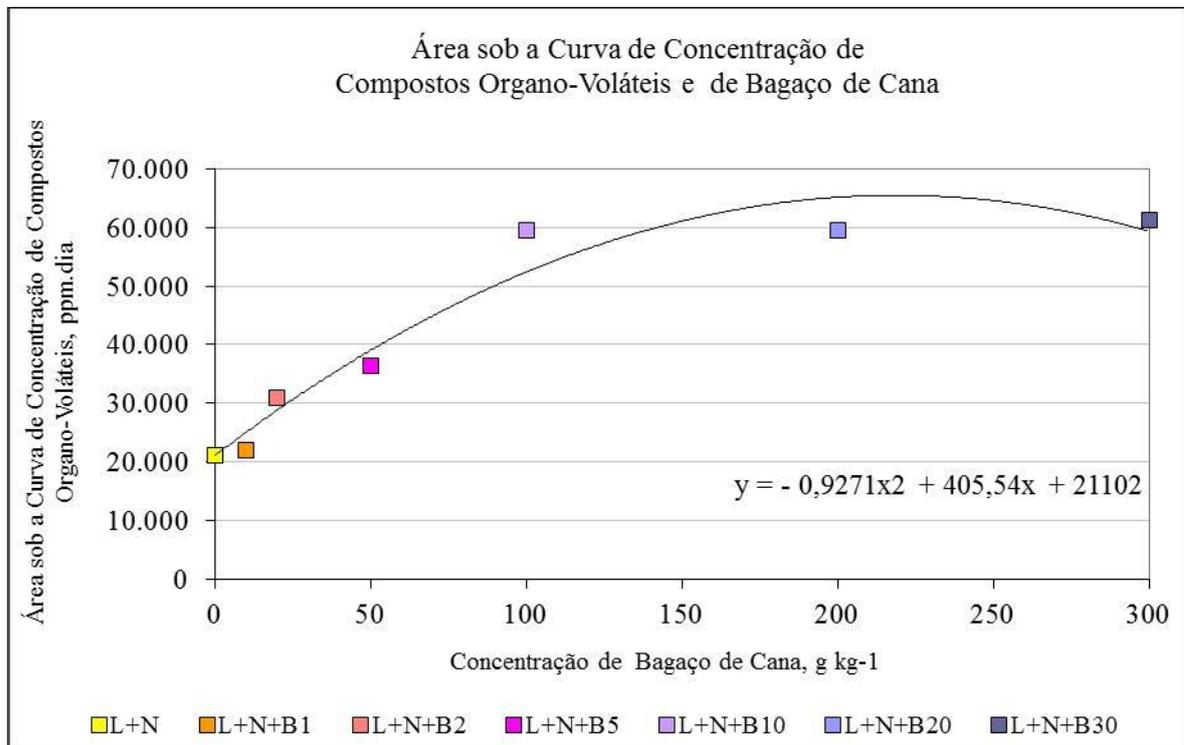


FIGURA 20 - Regressão na análise de variância entre a concentração de bagaço de cana-de-açúcar e a área sob a curva de concentração temporal dos compostos organo-voláteis na atmosfera do composto após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 3,14% ($p < 0,05$). $r^2 = 0,95$

A relação linear entre a área sob a curva de concentração de compostos organo-voláteis da atmosfera do composto ao longo do tempo e a percentual de óleos e graxas removido (FIGURA 21) indica que este processo de biorremediação pode ser monitorado pela concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto. Assim, embora não substitua integralmente a realização de análises laboratoriais, o uso do detector de fotoionização de campo pode ser uma alternativa para a redução de custos operacionais, visto

que a dessorção e a produção de compostos organo-voláteis ocorrem simultaneamente (SAYLER; RIPP, 2000) durante o processo de biorremediação.

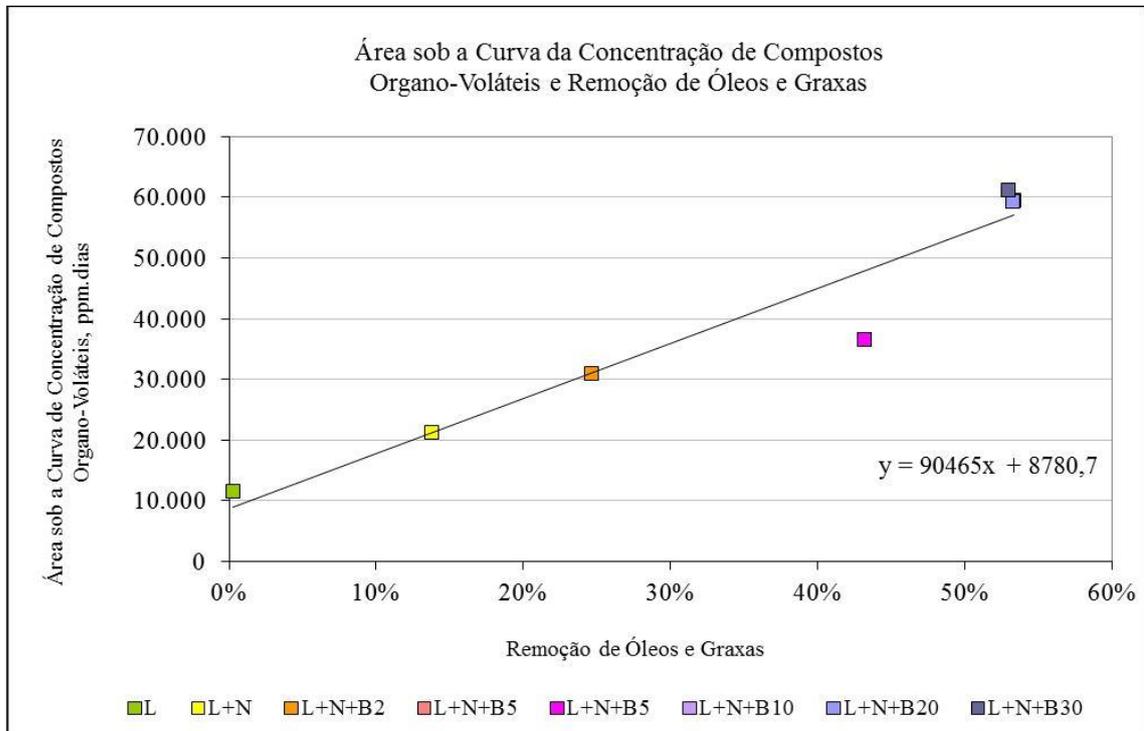


Figura 21 - Correlação entre a remoção percentual de óleos e graxas e a área sob a curva de concentração temporal dos compostos organo-voláteis na atmosfera do composto após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. $r^2 = 0,93$ ($p < 0,01$)

4.3 RESPIRAÇÃO MICROBIANA

A evolução da respiração microbiana ao longo do período de incubação, como mostra a FIGURA 22, indicou uma pequena liberação de CO_2 no tratamento controle (L), sugerindo uma baixa atividade microbiana no lodo. Estes resultados estão de acordo com a redução na concentração de óleos e graxas e de compostos organo-voláteis na atmosfera do resíduo, apresentados anteriormente.

Para todos os tratamentos, a respiração microbiana foi mais efetiva até o 14º dia do experimento. Neste período, a produção acumulada de CO_2 foi em torno de 50% do total, compatibilizando com o período no qual foram obtidas as máximas concentrações de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto. Entretanto, o incremento foi

substancialmente maior nos tratamentos com as maiores concentrações de bagaço de cana-de-açúcar. Para Margesin; Zimmerbauer e Schinner (2000) é provável que os microorganismos nativos do lodo utilizem rapidamente a fonte adicional de carbono, fornecida pelo bagaço de cana-de-açúcar, especialmente nas primeiras semanas.

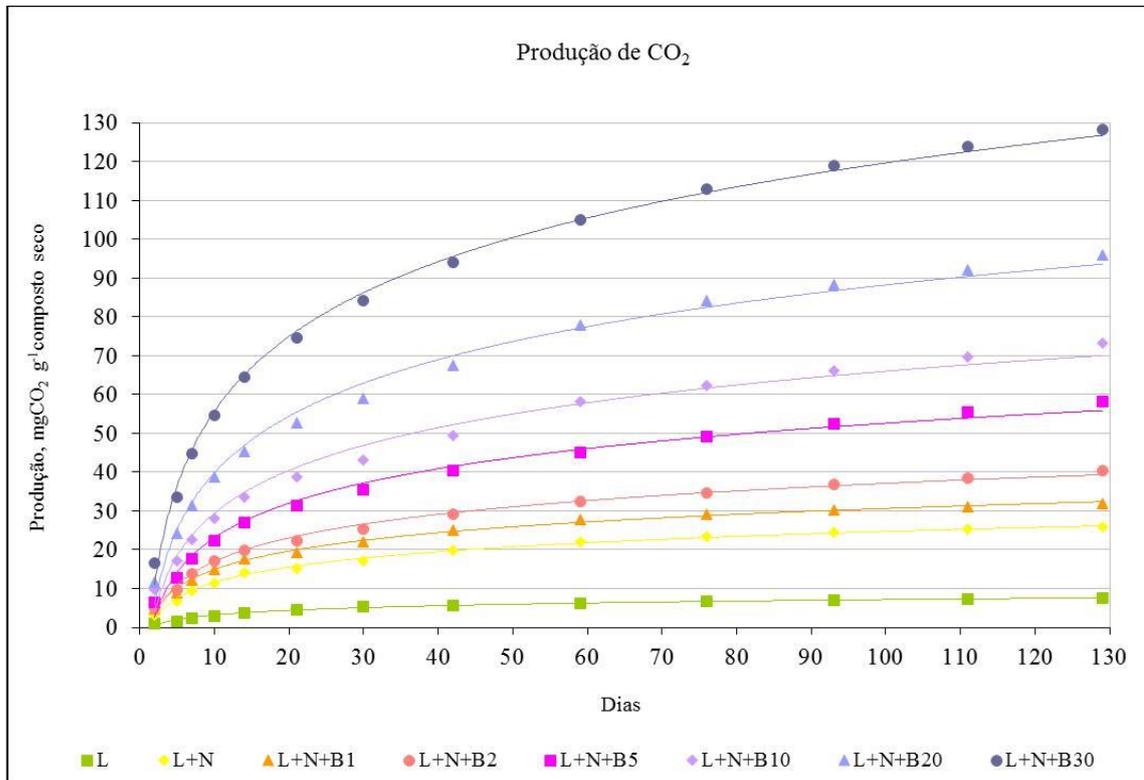


FIGURA 22 - Correlação da evolução temporal da produção de CO₂ durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. $r^2_l = 0,99$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n} = 1,00$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b1} = 0,99$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b2} = 0,99$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b5} = 0,99$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b10} = 0,98$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b20} = 0,99$ ($p < 0,01$). $r^2_{l+n+b30} = 1,00$ ($p < 0,01$)

A diminuição da produção de CO₂ com o tempo está diretamente relacionada com a redução da atividade microbiana (PÈREZ-ARMENDÁRIZ *et al.*, 2004) pela imobilização dos nutrientes (ROLDÁN-MARTÍN *et al.*, 2006) e, possivelmente, pelo acúmulo de compostos recalcitrantes e formação de compostos tóxicos durante a biodegradação dos hidrocarbonetos (MARGESIN; ZIMMERBAUE; SCHINNER, 2000).

Observa-se ainda que não houve estabilização na produção de CO₂ nos tratamentos com as maiores concentrações de bagaço de cana, mostrando que a bioestabilização do composto é dependente da concentração do resíduo adicionado (KIEHL, 1985).

A produção acumulada de CO₂ diferiu em todos os tratamentos, como mostra a FIGURA 23.

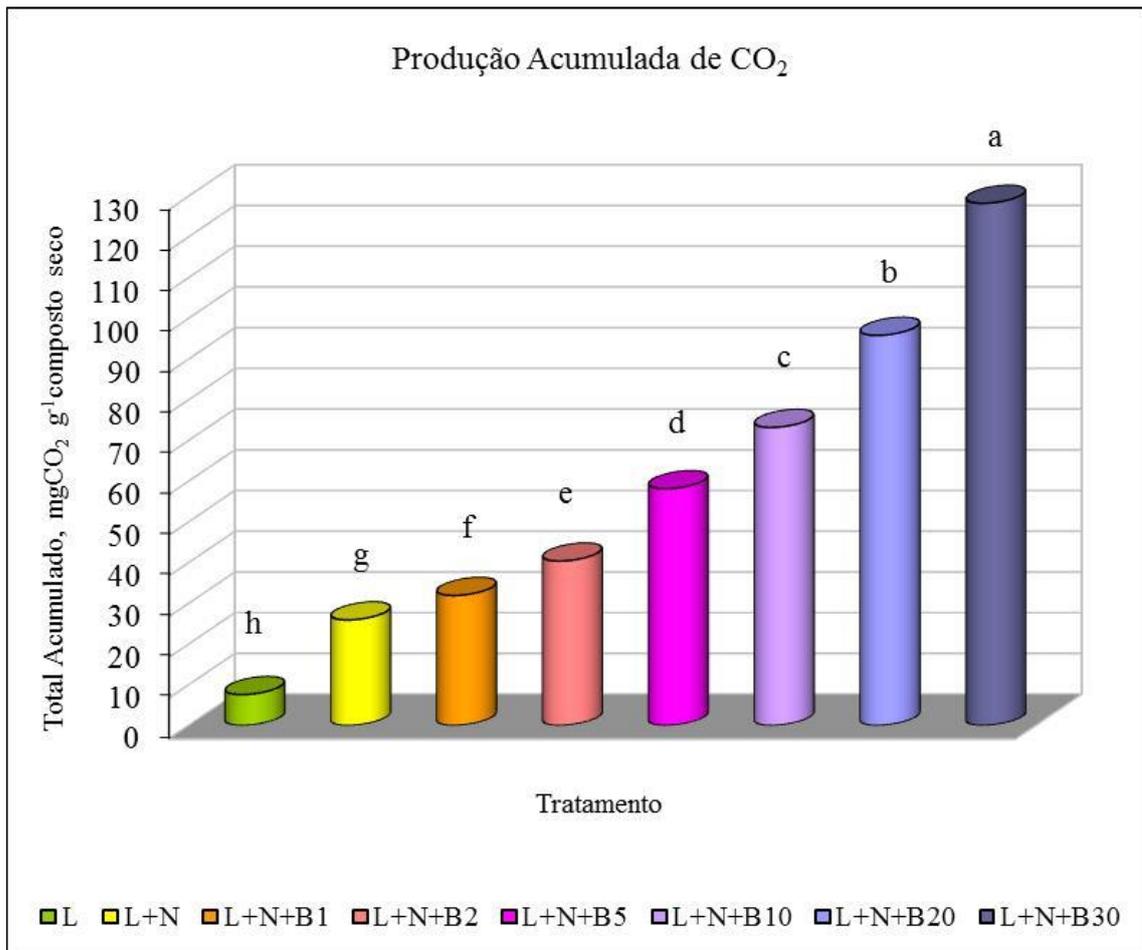


FIGURA 23 – Produção acumulada de CO₂ após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 2,03% (p<0,01). Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%

No tratamento controle (L), a atividade microbiana foi restringida pela falta de nutrientes, visto que a produção de CO₂ foi aproximadamente um terço da produção do tratamento L+N. O aumento da concentração de bagaço de cana nos demais tratamentos promoveu o aumento da produção de CO₂, como também concluíram Molina-Barahona *et al.*

(2004) e Margesin, Zimmerbauer e Schinner (2000), sugerindo que o material lignocelulósico também foi utilizado como fonte de energia pelos microorganismos (DZUL-PUC *et al.*, 2005). Isto é confirmado pelo comportamento da curva entre a produção acumulada de CO₂ e o percentual removido de óleos e graxas, FIGURA 24.

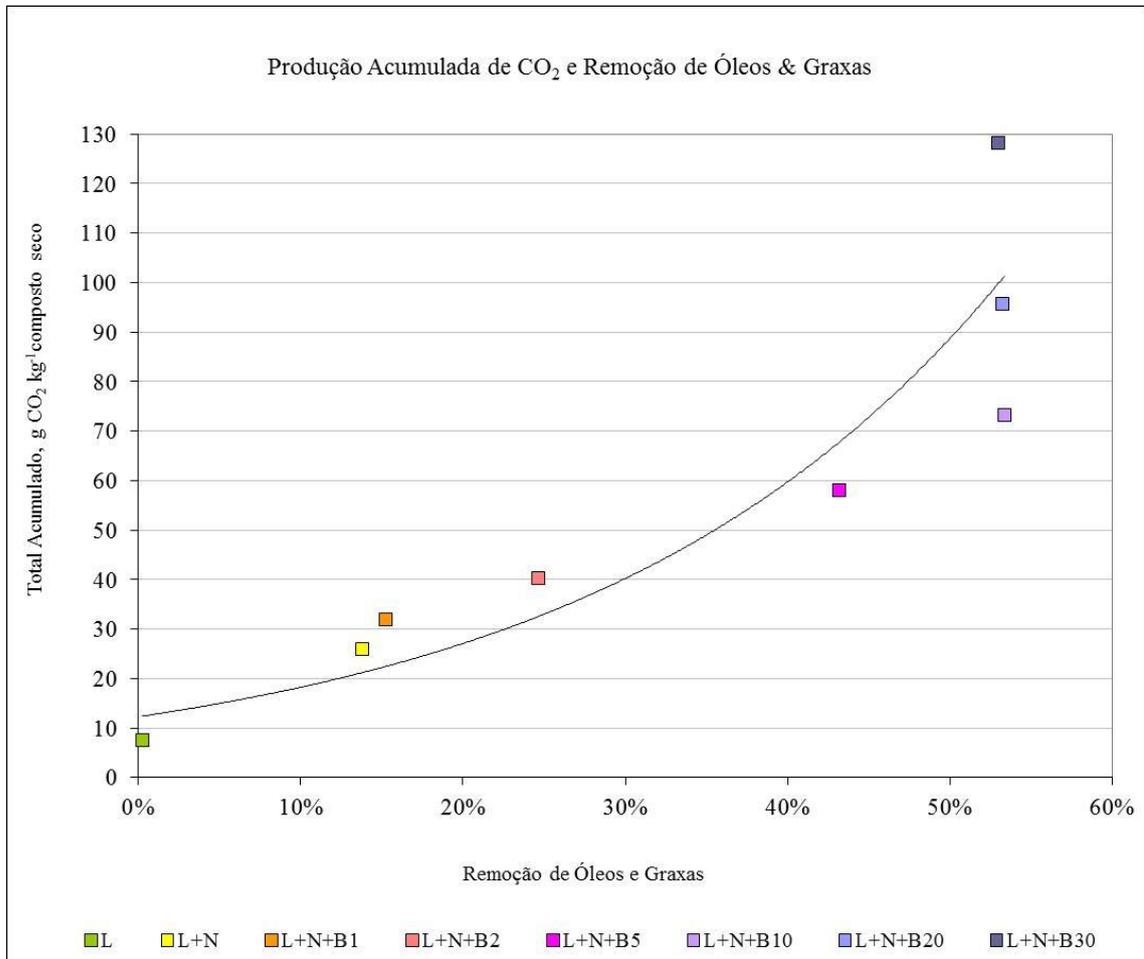


FIGURA 24 - Correlação entre a remoção percentual de óleos & graxas e a produção acumulada de CO₂ após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. $r_2 = 0,88$ ($p < 0,01$)

Embora a produção de CO₂ seja utilizada corriqueiramente para estimar a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, a alta concentração de bagaço de cana, possivelmente, promoveu condições muito favoráveis também para o desenvolvimento de outros microorganismos que utilizaram a fonte adicional de carbono.

A relação exponencial mostra que nos tratamentos L+N+B20 e L+N+B30, uma grande parte do CO₂ produzido adveio da biodegradação do bagaço de cana-de-açúcar e não dos

hidrocarbonetos de petróleo, visto que mesmo com o aumento do CO₂ acumulado não houve redução de óleos e graxas. Assim como ocorreu com Nakagawa e Andréa (2006), que ao incorporarem bagaço de cana ao solo contaminado com hexaclorobenzeno também obtiveram um aumento na produção de CO₂, mas não refletiu na degradação do hidrocarboneto.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DOS MICROORGANISMOS

O tratamento L+N+B2 proporcionou as melhores condições para o desenvolvimento de bactérias endógenas degradadoras de hidrocarbonetos de petróleo com 2×10^6 UFC g⁻¹ de composto (base seca), seguido pelos tratamentos L+N e L+N+B1 com 9×10^5 e 1×10^6 UFC g⁻¹, respectivamente. Estes resultados são inferiores às quantidades geralmente encontradas nos processos de biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, que estão na ordem de 10^8 UFC g⁻¹ para as bactérias (PÈREZ-ARMENDÁRIZ *et al.*, 2004; JØRGENSEN; PUUSTINEM; SUORTTI, 2000). Os demais tratamentos apresentaram valores ainda menores, em torno de 1×10^5 UFC g⁻¹ (FIGURA 25).

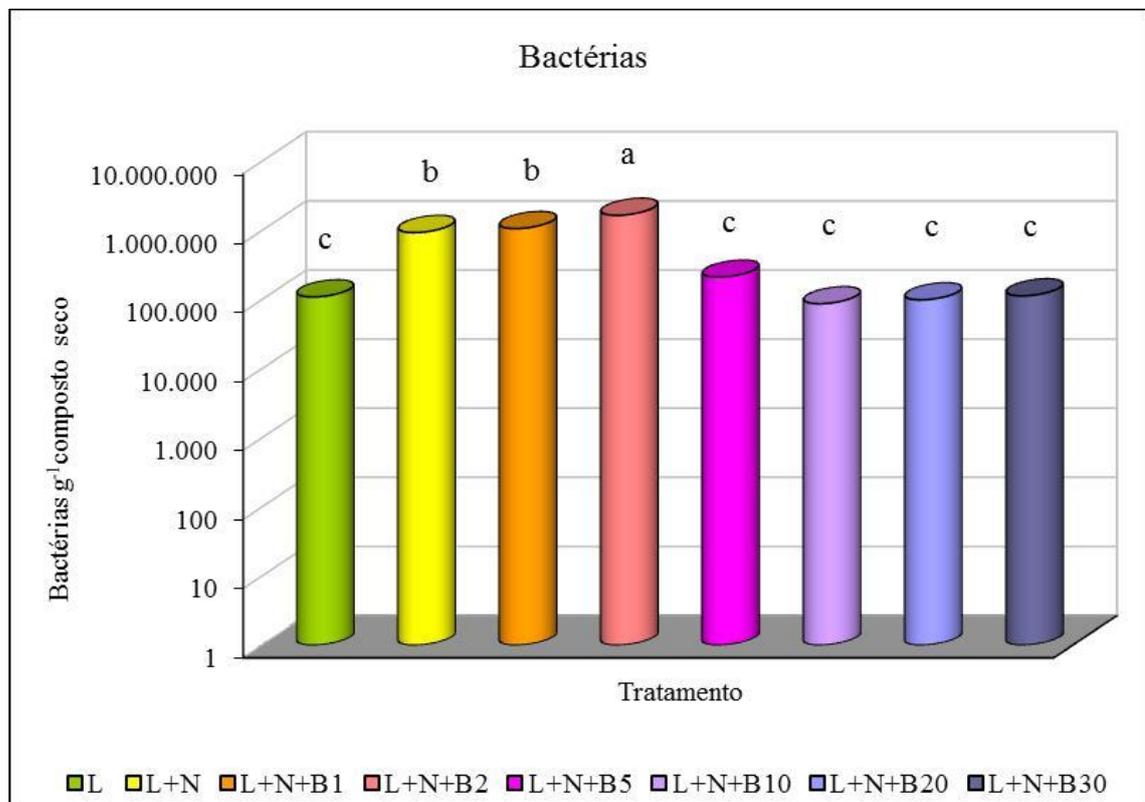


FIGURA 25 - Quantidade de bactérias após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 15,86% (p<0,01). Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%

Para os fungos, os tratamentos L, L+N, L+N+B1, L+N+B2 e L+N+B5 apresentaram 6×10^3 , 9×10^3 , 2×10^4 , 3×10^4 e 5×10^4 UFC g^{-1} de composto (base seca), respectivamente. Porém, a partir da concentração de bagaço de cana-de-açúcar de 100 g kg^{-1} , houve um aumento na comunidade fúngica, igual a 9×10^4 UFC g^{-1} para L+N+B10, 2×10^5 UFC g^{-1} para L+N+B20 e 3×10^5 UFC g^{-1} para L+N+B30 (FIGURA 26).

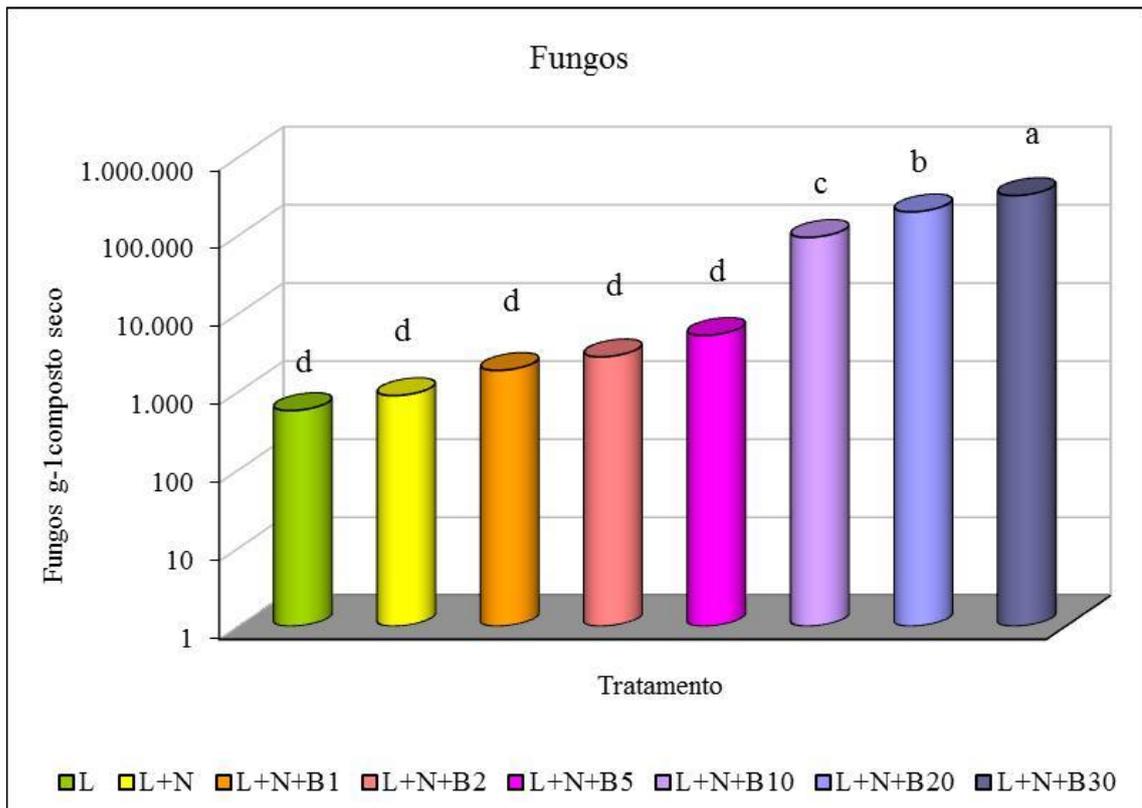


FIGURA 26 - Quantidade de fungos após a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar. CV = 15,44% ($p < 0,01$). Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%

Assim como para DZUL-PUC *et al.* (2005), as altas concentrações de bagaço de cana apresentaram as maiores quantidade de UFC de fungos. Segundo Chávez-Gómez *et al.* (2003), solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo não são o ambiente natural destes fungos e, portanto, necessitam uma fonte adicional de carbono para o seu desenvolvimento, como o bagaço de cana. Entretanto, o aumento da quantidade UFC de fungos não aumentou a biodegradação dos hidrocarbonetos nos respectivos tratamentos, reafirmando a utilização do bagaço de cana como fonte de energia também para estes microorganismos.

Na comparação entre as UFC de bactérias e de fungos, nota-se que a falta de nutrientes, tratamento L, restringiu o crescimento das bactérias, visto que a quantidade de UFC aumentou cerca de 10 vezes no tratamento L+N, mas não foi providencial para os fungos. Para as bactérias, a melhor concentração de bagaço de cana, 20 g kg⁻¹, também não resultou no aumento de fungos. Como estudado por Chuankun (2004), são vários os fatores que inibem o desenvolvimento de propágulos no solo, incluindo além das condições físico-químicas, também a composição da comunidade e a atividade metabólica dos outros microorganismos do solo.

Pérez-Armendáriz *et al.* (2004) mostraram que a quantidade de UFC de bactérias totais e degradadoras de hidrocarbonetos é muito superior à quantidade de fungos. Porém, na maioria dos processos biotecnológicos os fungos possuem maior eficiência, pois precisam competir com a alta taxa de reprodução das bactérias. Por outro lado, nota-se que houve antagonismo entre as bactérias endógenas e os fungos lignolíticos, visto que nas maiores concentrações de bagaço de cana os fungos aumentaram em detrimento das bactérias, como também foi constatado por Fernández-Sánchez *et al.* (2001) na compostagem de bagaço de cana e solo contaminado com bifenilas policloradas na proporção 15:85.

4.5 pH

Constatou-se que o valor inicial do pH (TABELA 1) estava dentro da faixa média encontrada por GROBÉRIO *et al.* (2003) para o lodo de caixas separadoras de água e óleo em postos de serviço automotivo, entre 6,5 e 8,7. Porém, adição dos nutrientes e de bagaço de cana-de-açúcar causaram nos tratamentos uma diferenciação nos valores iniciais de pH (FIGURA 27), como observado no trabalho de BENGTTSSON *et al.*, 1998.

A adição de nutrientes influenciou principalmente os tratamentos L+N, L+N+B1 e L+N+B2, pois apresentaram valores iniciais de pH superiores ao do tratamento L. BEAUDIN *et al.* (1999) verificaram que a adição de PO₄⁻³ é um dos responsáveis pelo aumento do pH inicial dos compostos, podendo, ao longo do tempo, reagir com íons de Ca⁺⁺ e formar Ca₃(PO₄)₂, um precipitado com baixa disponibilidade em pH elevado. Chaillan *et al.* (2006) mediram o pH de dois solos contaminados com óleos crus diferentes, antes e após a fertilização com ureia, e perceberam que o pH foi elevado de 5,9 para 6,8 em um solo e de 7,3 para 9,1 em outro.

Nos tratamentos L+N+B5, L+N+B10, L+N+B20 e L+N+B30, embora também tenham sofrido a influência da adição dos nutrientes, a redução dos valores iniciais do pH é atribuída ao efeito tamponante do bagaço de cana-de-açúcar (cujo pH é menor que do resíduo), pois o valor inicial de pH foi inversamente proporcional à concentração de bagaço de cana.

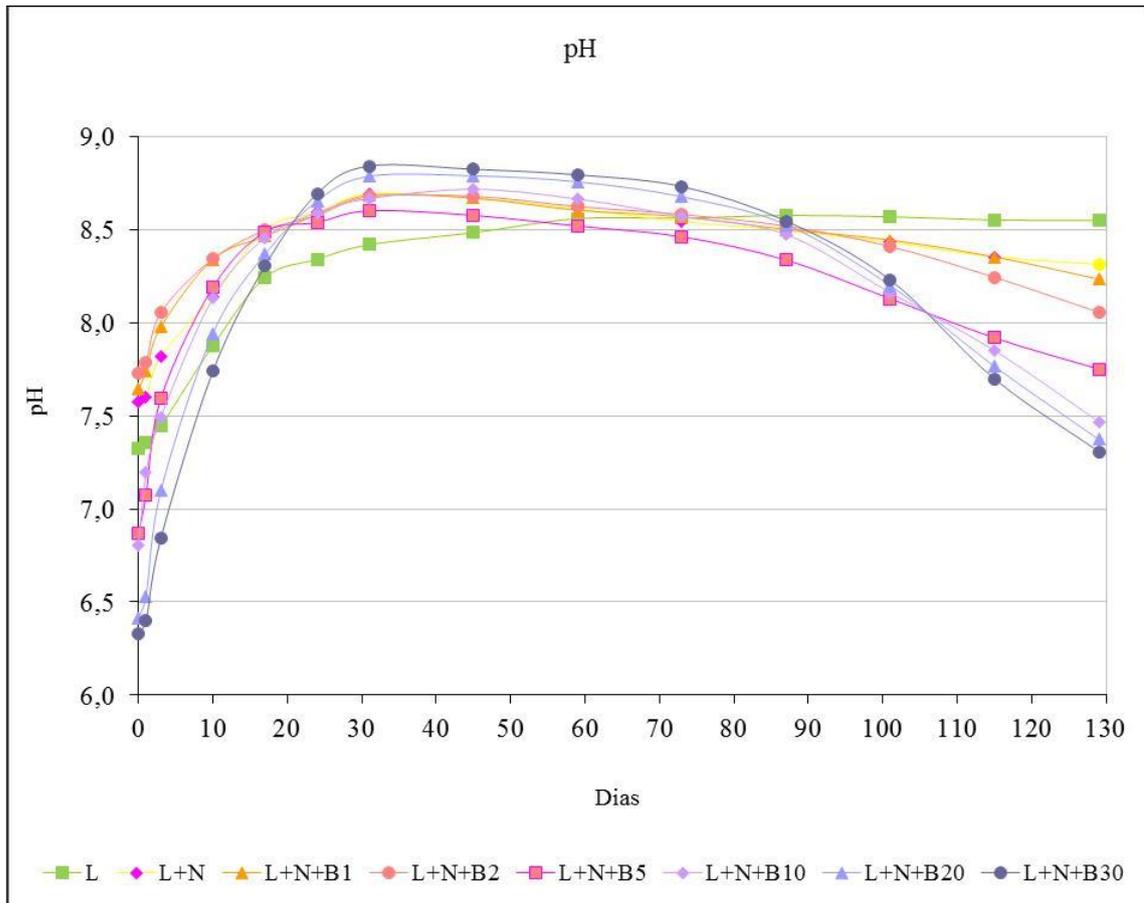


FIGURA 27 – Curva temporal do pH durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar

À exceção do tratamento L, todos apresentaram um crescente aumento no pH e posterior declínio, também observado por Morais (2005) nas biopilhas e Castro, Rojas e Mesa (2004) em *landfarming*, ambos os tratamentos com adição de nutrientes. O aumento mais acentuado ocorreu até 20º dia, como também constatado no trabalho de Morais (2005), que atribuiu tal efeito à produção de compostos secundários de caráter básico. Esses mesmos autores remetem a acidificação do meio à atividade dos microorganismos, devido à formação de ácidos orgânicos durante a biodegradação dos hidrocarbonetos (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2001) e ao processo de nitrificação pela adição da ureia (AYOTAMUNO *et al.*, 2006).

No tratamento L a atividade microbiana foi muito pequena, visto a baixa produção de CO_2 e quantidade de microorganismos, como mostrado anteriormente, e, portanto, os ácidos orgânicos produzidos não foram suficientes para diminuir o pH. Por outro lado, o aumento do pH deve-se exclusivamente à liberação de cátions do complexo sortivo do lodo, mantendo o pH próximo a 8,5 até o final do experimento.

Já os baixos valores de pH encontrados para os tratamentos L+N+B10, L+N+B20 e L+N+B30 ao final do experimento podem estar relacionados com a produção de ácidos pelos fungos, pois estes tratamentos apresentaram as maiores quantidades de fungos.

Contudo, os tratamentos com adição de bagaço de cana não atingiram a maturação, pois a curva de tendência mostra que não houve estabilização do pH próximo a neutralidade, resultado da humificação do material lignocelulósico (KIEHL, 1985; FOGARTY; TUOVINEN, 1991).

4.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Em comparação ao tratamento L, a adição dos nutrientes e do bagaço de cana-de-açúcar aumentou o valor da condutividade elétrica inicial, como mostra a FIGURA 28.

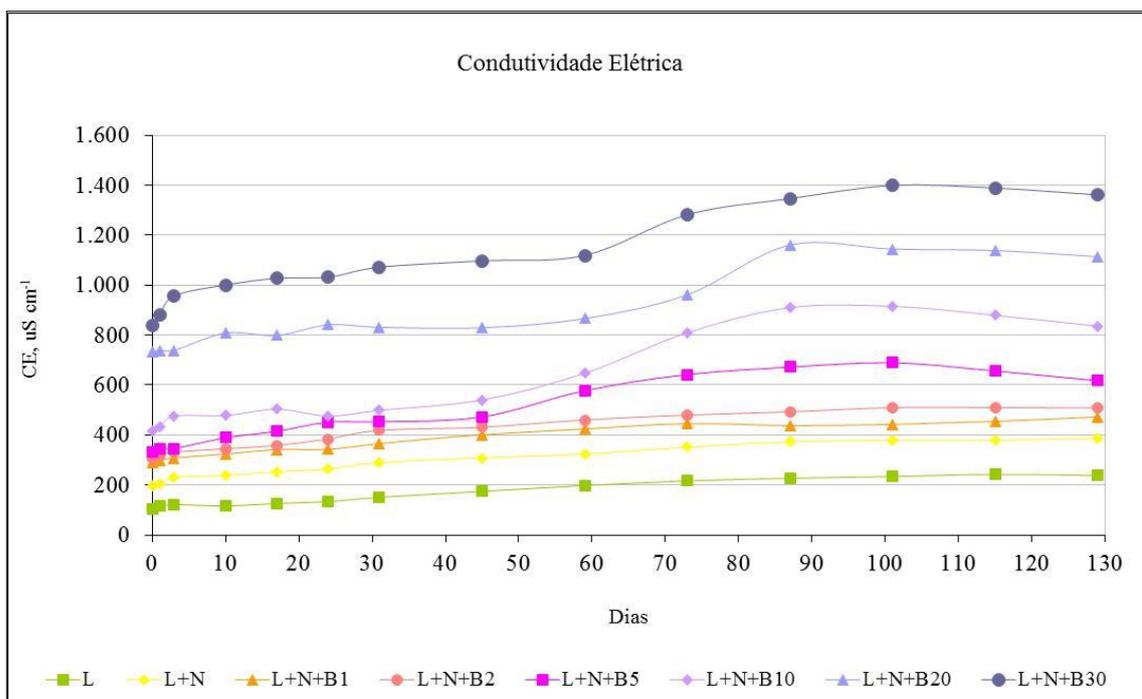


FIGURA 28 - Curva temporal da condutividade elétrica durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar

No tratamento L, o aumento da condutividade ao longo de tempo deve-se principalmente à solubilização de substâncias surfactantes presentes no lodo, geralmente de origem sódica. No tratamento L+N, e por analogia nos demais tratamentos, a dissolução dos nutrientes também contribuiu para o aumento da condutividade elétrica do composto ao longo do tempo (AYOTAMUNO *et al.*, 2006).

Ainda, segundo Moreira e Dourado (2007), os ácidos orgânicos resultantes do processo de biodegradação podem provocar a dissolução de minerais, liberando os íons para a solução do meio e, conseqüentemente, aumentar a condutividade elétrica. O que pode explicar o aumento mais pronunciado da condutividade elétrica nos tratamentos L+N+B5, L+N+B10, L+N+B20 e L+N+B30, os quais foram mais eficientes na remoção de óleos e graxas.

4.7 TEMPERATURA

Mesmo o experimento tendo sido conduzido em estufa, os tratamentos sofreram forte influência da temperatura ambiente (FIGURA 29).

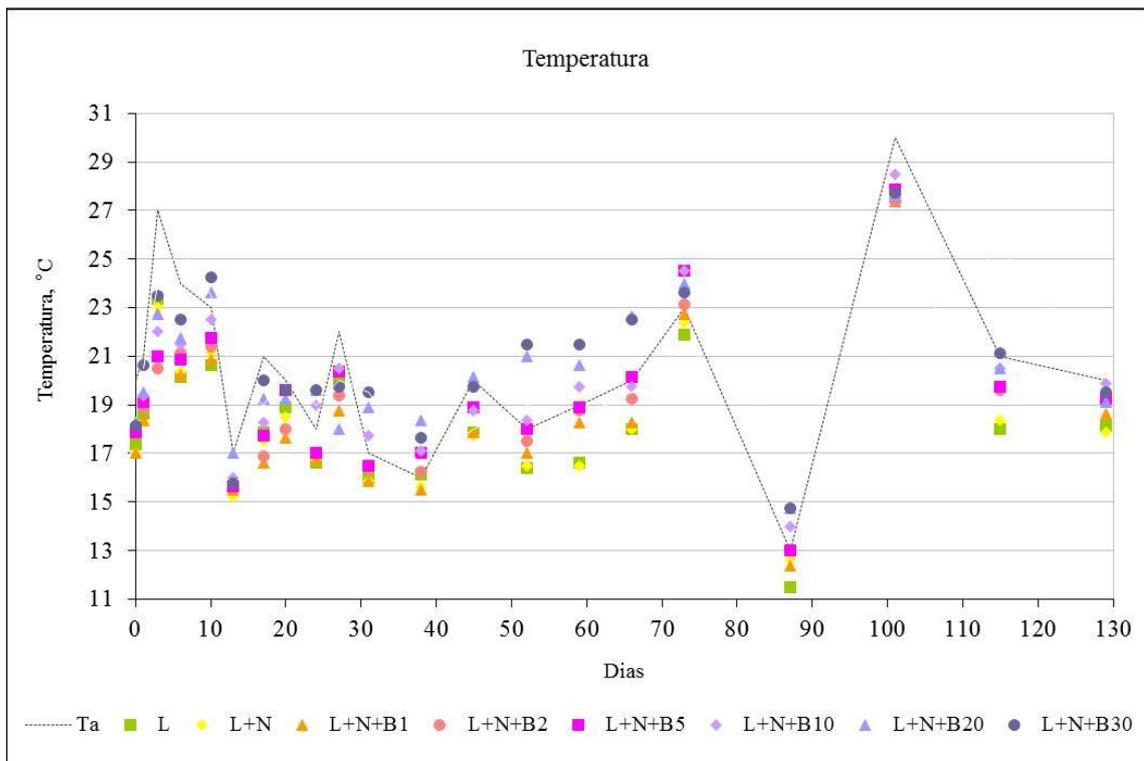


Figura 29 - Acompanhamento temporal da temperatura durante a compostagem do lodo de caixas separadoras de água e óleo com adição de nutrientes e bagaço de cana-de-açúcar. L = lodo, N = nutrientes e Bx = concentração de bagaço de cana-de-açúcar

Nos tratamentos com adição de bagaço de cana-de-açúcar não foi possível identificar as fases termófila, resfriamento e maturação, características do processo de compostagem (KIEHL, 1985). Devido ao pequeno volume dos compostos, o calor gerado pela atividade microbiana era rapidamente dissipado para o ambiente, como também ocorreu no trabalho de Morais (2005) com biopilhas em escala piloto.

5 CONCLUSÕES

A compostagem utilizando bagaço de cana-de-açúcar mostrou-se como uma alternativa para a biorremediação do lodo de caixas separadoras de água e óleo. A adição de bagaço de cana melhorou as propriedades físicas, químicas e biológicas do lodo, favorecendo a biodegradação de óleos e graxas.

A adição de nutrientes e de bagaço de cana-de-açúcar favoreceram a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo no lodo. As concentrações de bagaço de cana superiores a 20 g kg⁻¹ aumentaram a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e a dessorção e/ou produção de compostos organo-voláteis. A maior eficiência foi alcançada com a concentração de 100 g kg⁻¹, na qual foram removidos 53% de óleos e graxas e obtida uma área sob a curva temporal da concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto cerca de cinco vezes superior ao controle. Acima desta concentração a biodegradação e a dessorção e/ou produção de compostos organo-voláteis permaneceu constante.

A relação constatada entre a remoção de óleos e graxas e a área sob a curva temporal da concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto indica que a biodegradação de óleos e graxas do lodo das caixas separadoras de água e óleo pode ser monitorada através do equipamento de detecção de fotoionização de campo no processo de compostagem.

Os maiores incrementos na concentração de compostos organo-voláteis na atmosfera do composto e na produção de CO₂ ocorreram na segunda semana de incubação.

O aumento na concentração de bagaço cana-de-açúcar correspondeu ao aumento da produção acumulada de CO₂ e não pôde ser utilizada como indicativo da biodegradação de óleos e graxas no processo de compostagem.

A adição de nutrientes e as baixas concentrações de bagaço de cana-de-açúcar estimularam o desenvolvimento da comunidade de bactérias e somente as maiores concentrações de bagaço de cana promoveram o aumento dos fungos. Para as bactérias a melhor condição foi obtida com a adição de bagaço de cana na concentração de 50 g kg⁻¹, com 2x10⁶ UFC g⁻¹, enquanto que para os fungos foi de 300 g kg⁻¹, com 3x10⁵ UFC g⁻¹.

Conclui-se ainda que a duração de 129 dias do experimento foi insuficiente para a maturação dos compostos, visto que não houve estabilização do pH e da condutividade elétrica, especialmente nos tratamentos mais eficientes. Devido ao pouco volume dos compostos, também foi não possível observar as fases da compostagem durante o experimento.

Para trabalhos futuros, sugere-se trabalhar com bioaumento de bactérias, fungos e consórcios autóctones com observação da comunidade microbiana ao longo do tempo. Também com compostos de maior volume e/ou temperatura controlada. Além da aplicação parcelada dos nutrientes, evitando a súbita elevação do pH, assim como o monitoramento e a correção dos nutrientes ao longo do tempo.

6 LITERATURA CITADA

- ADRIAENS, P.; HICKEY, W. J. Physiology of biodegradative microorganisms. In: STONER, D. L. **Biotechnology for the Treatment of Hazardous Waste**. Florida: Lewis Publishers, 1993. p. 97-136.
- AGUIAR, L. A.; MENEZES, T. J. B. Conversão Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar: Aplicação da biotecnologia enzimática na conversão de resíduos da indústria de alimentos. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 26, p. 52-55, 2002. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio26/cana.pdf>>. Acesso em 01/10/2009.
- ALVES, M. R. F. V. **Reciclagem de Borra Oleosa**: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe. 191 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Núcleo de Estudos do Semi-árido, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2003.
- ANTÍZAR-LADISLAO, B.; LOPEZ-REAL, J.; BECK, A. J. Investigation of organic matter dynamics during in-vessel composting of an aged coal-tar contaminated soil using fluorescence excitation-emission spectroscopy. **Chemosphere**, Netherlands, v. 64, n. 5, p. 839-847, 2006.
- ATLAS, R. M. Bioremediation of petroleum pollutants. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 35, n. 1-3, p. 317-327, 1995.
- ATLAS, R. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiological Reviews**, Washingto, DC, v. 45, n. 1, p. 180-209, 1981.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine. **CERCLA Priority List of Hazardous Substances**, 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cerla/07list.html>>. Acesso em: 29/05/2008.
- AYOTAMUNO, M. J.; KOGBARA, R. B.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Bioremediation of a crude-oil polluted agricultural-soil at Port Harcourt, Nigeria. **Applied Energy**, London, v. 83, n. 11, p. 1249-1257, 2006.
- BARBIERI, S. M. Biodegradação de compostos aromáticos. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: Embrapa – CNPMA, 1997. p. 211-242.
- BEAUDIN, N.; CARON, R. F.; LEGROS, R.; RAMSAY, J.; RAMSAY, B. Identification of the key factors affecting composting of a weathered hydrocarbon-contaminated soil. **Biodegradation**, Dordrecht, v. 10, n. 2, p. 127-133, 1999.
- BENGTSSON, Å.; QUEDNAU, M.; HASKÅ, G.; NILZÉN, P.; PERSSON, A. Composting of oily sludges: degradation, stabilized residues, volatiles and microbial activity. **Waste Management & Research**, London, v. 16, n. 3, p. 273-284, 1998.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso de Bagaço de Cana como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados de Petróleo, de Efluentes**. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- BREMNER, J. M. Nitrogen total. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis**. Part 3 - Chemical Methods. Madison: American Society of Agronomy, 1996. P. 1085-1121.

CASTRO, J. L. P.; ROJAS, M. C. P.; MESA, J. L. B. L. Efecto de la adición de fertilizantes inorgánicos compuestos en la degradación de hidrocarburos en suelos contaminados con petróleo. **Nova Publicación Científica**, Bogotá, v. 2, n. 2, p. 40-49, 2004.

CERNIGLIA, C. E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, Hampshire, v. 19, n. 5-6, p. 324-333, 1997.

CHAILLAN, F.; CHAÎNEAU, C. H.; POINT, V.; SALIOT, A.; OUDOT, J. Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings. **Environmental Pollution**, Barking, v. 144, n. 1, p. 255-265, 2006.

CHAÎNEAU, C. H.; MOREL, J.; DUPONT, J.; BURY, E.; OUDOT, J. Comparison of the fuel oil biodegradation potential of hydrocarbon-assimilating microorganisms isolated from a temperate agricultural soil. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 227, n. 2-3, p. 237-247, 1999.

CHÁVEZ-GÓMEZ, B.; QUINTERO, R.; ESPARZA-GARCÍA, F. A.; MESTA-HOWARD, A. M.; SERNA, F. J. Z. D.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C. H.; GILLÉN, T.; POGGI-VARALDO, H. M.; BARRERA-CORTÉS, J.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R. Removal of phenanthrene from soil by co-cultures of bacteria and fungi pregrown on sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, Essex, v. 89, n. 2, p. 177-183, 2003.

CHUANKUN, X.; MINGHE, M.; LEMING, Z.; KEVIN, Z. Soil volatile fungistasis and volatile fungistatic compounds. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 36, n. 12, p. 1997-2004, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 226, 22 nov, 2002. Seção 1.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 7-8, p. 311-318, 1996.

COSTA, M. J. C. **Tratamentos Biológicos de Efluentes de Lava-jato**. 100 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2006.

DIBBLE J. T.; BARTHA, R. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludget. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 34, n. 4, p. 729-739, 1979.

DZUL-PUC, J. D.; ESPARZA-GARCÍA, F.; BARAJAS-ACEVES, M.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R. Benzo(a)pyrene removal from soil by *Phanerochaete chrysosporium* grown on sugarcane bagasse and pine sawdust. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 1, p. 1-7, 2005.

EHRlich, H. L. ZoBell and his contributions to the geosciences. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MICROBIAL ECOLOGY, 8., 1999. Claude E. ZoBell Pioneer microbial Ecologist: **Proceedings**. Halifax: Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, 2000. p. 57-62.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: Embrapa – CNPS, 1997. 212 p.

FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. M.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R.; RUIZ-AGUILAR, G.; ALVAREZ, P. J. J. PCB biodegradation in aged contaminated soil: interations between exogenous phanerochaete chrysosporium and indigenous microorganisms. **Journal Environmental Science Health**, Philadelphia, v. A36, n. 7, p. 1145-1162, 2001.

- FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. **Soil Technology**, Amsterdam, v. 10, n. 2, p. 133-153, 1997.
- FLETCHER, R. D. Practical considerations during bioremediation. In: WISE, D. L.; TRANTOLO, D. J.. **Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 39-54.
- FOGARTY, A. M.; TUOVINEN, O. H. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 55, n. 2, p. 225-233, 1991.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Complementação do Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais do Estado do Paraná**: relatório final, avaliação do banco de dados. Curitiba, 2003.
- GODOY-FAÚNDEZ, A.; ANTIZAR-LADISLAO, B.; REYES-BOZO, L.; CAMAÑO, A.; SÁEZ-NAVARRETE, C. Bioremediation of contaminated mixtures of desert mining soil and sawdust with fuel oil by aerated in-vessel composting in the Atacama Region (Chile). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2-3, p. 649-657, 2008.
- GRAY, P. H. H.; THORNTON, H. G. Soil bacteria that decompose certain aromatic compounds. **Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene**, Stuttgart, v. 2, n. 73, p. 74-96, 1928.
- GROBÉRIO, F.; BRAGA, F. S.; SOUZA, M. R.; BERTOLDE, A. I. Caracterização de resíduos sólidos oleosos de postos de serviço automotivo da cidade de Vitória - ES. In: CONGRESSO DE BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: SNEL, 2003.
- HÖHENER, P.; DAKHEL, N.; CHRISTOPHERSEN, M.; BROHOLM, M.; KJELDEN, P. Biodegradation of hydrocarbons vapors: comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, Airbase Værlose, Denmark. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 88, n. 3-4, p. 337-358, 2006.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos IV. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.
- JOHNSON, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, n. 1, p. 71-84, 2005.
- JØRGENSEN, K. S.; PUUSTINEN, J.; SUORTTI, A. M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. **Environmental Pollution**, Barking, v. 107, n. 2, p. 245-254, 2000.
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes Orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. p. 229-310.
- KNACKMUSS, H. J. Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 287-295, 1996.
- KOTTERMAN, M. J. J.; VIS, E. H.; FIELD, J. A. Successive mineralization and detoxification of benzo(a)pyrene by the white rot fungus *Bjerkandera* sp. strain BOS55 and indigenous microflora. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 64, n. 8, p. 2853-2858, 1998.
- LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. **Microbiological Reviews**, Washington, DC, v. 54, n. 3, p. 305-315, 1990.

- LEE, S. H.; LEE, S.; KIM, D. Y.; KIM, J. Degradation characteristics of waste lubricants under different nutrient conditions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 143, n. 1-2, p. 65-72, 2007.
- LÓPEZ, A.; JESUS, H. S.; ROCHA, M. M.; FRIES, M.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R. **Diagnóstico do Potencial de Nitrificação e Desnitrificação em Solo sob Pastagens de *Bracharia sp.* e Solo sob Plantio Direto e Convencional**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 1998. 24 p. (Embrapa – CNPAB. Documentos, 78).
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002. p.128-131.
- MARCHAL, R.; PENET, S.; SOLANO-SERENA, F.; VANDECASTEELE, J. P. Gasoline and diesel oil biodegradation. **Oil & Gas Science and Technology**, Paris, v. 58, n. 4, p. 441-448, 2003.
- MARGESIN, R.; ZIMMERBAUER, A.; SCHINNER, F. Monitoring of bioremediation by soil biological activities. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 339-346, 2000.
- MARIANO, A. P.; ANGELIS, D. F. e BONOTTO, D. M. Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 296-304, 2007.
- MAROTO ARROYO, M. E.; ROGEL QUESADA, J. M. **Aplicación de Sistemas de Biorremediación de Suelos y Aguas Contaminadas por Hidrocarburos**. GEOCISA. División de Protección Ambiental de Suelos, 2002. p. 297-305. Disponível em: <http://aguas.igme.es/igme/publica/con_recu_acuiferos/028.pdf>. Acesso em: 29/04/2007.
- MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R.; MIGUEL, A. H.; HERING, S. V.; HAMMOND, S. K. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 18, p. 3091-3099, 1999.
- MATSUBARA, M.; LYNCH, J. M.; DE LEIJ, F. A. A. M. A simple screening procedure for selecting fungi with potential for use in the bioremediation of contaminated land. **Enzyme and Microbial Technology**, Amsterdam, v. 39, n. 7, p. 1365-1372, 2006.
- MENEZES, M. P.; RIZZO, A. C. L.; SANTOS, R. L. C. Biorremediação ex-situ de solos contaminados por petróleo com a adição de material estruturante In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15., 2007, Recife, **Anais...** Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XV_jic.htm> . Acesso em: 21/04/2008.
- MEYSAMI, P.; BAHERI, H. Pre-screening of fungi and bulking agents for contaminated soil Bioremediation. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 7, n. 4, p. 881-887, 2003.
- MOLINA-BARAHONA, L.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R.; HERNÁNDEZ-VELASCO, M.; VEGA-JARQUÍN, C.; ZAPATA-PÉREZ, O.; MENDOZA-CANTÚ, A.; ALBORES, A. Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 27, n. 2, p. 165-175, 2004.
- MORAIS, E. B. **Biodegradação de Resíduos Oleosos Provenientes de Refinaria de Petróleo através do Sistema de Biopilhas**. 64 p. Dissertação (Mestre em Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.
- MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C. Monitoramento da atenuação natural de pluma de contaminação pelo método de radar de penetração no solo (GPR). **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 389-398, 2007.

MORETTO, L. M.; SILVESTRI, S.; UGO, P.; ZORZI, G.; ABBONDANZI, F.; BAIOCCHI, C.; IACONDI, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by composting in a soot-contaminated alkaline soil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 126, n. 1-3, p. 141-148, 2005.

MOURA, T. S.; SANTOS, R. M.; RIZZO, A. C. L. Simulação de um Processo de Atenuação Natural de Solo Contaminado por Petróleo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 25., 2002, Poços de Calda. **Anais...** Poços de Calda: SBQ, 2002. 1 folder.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Efeito de alterações nas características do solo sobre a degradação de hexaclorobenzeno. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 575-582, 2006.

NEWELL, C. J.; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; HULING, S. G. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. S.l.: U.S.EPA, 1995.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 74, n. 1, p. 69-80, 2000.

PARANÁ. Governo do Estado. Instituto Ambiental do Paraná. **Manual de Licenciamento Ambiental**: Instrução Normativa DIRAM 105.008. Curitiba, 2003.

PARENTEAU, S.; LYON, F. Newpark's composting process: a biotreatment process for hydrocarbon contaminated drilling wastes. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 8., 2001, Houston. **Proceeding**. Huston, 2001. 16 p.

PÉREZ-ARMENDÁRIZ, B.; LOERA-CORRAL, O., FERNANDÁNDEZ-LINARES, L.; ESPARZA-GARCÍA, F.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R. Biostimulation of micro-organisms from sugarcane bagasse pith for the removal of weathered hydrocarbon from soil. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 38, n. 5, p. 373-377, 2004.

POTTER, C.; GLASER, J. A.; CHANG, L. W.; MEIER, J. R.; DOSANI, M. A.; HERRMANN, R. F. Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 33, n. 10, p. 1717-1725, 1999.

QUIMIS. **Manual de Instruções [do] Determinador de Lipídios Q308G**. QUIMIS Aparelhos Científicos Ltda.: Diadema, 2007. 11 p.

RAHMAN, K. S. M.; THAHIRA-RAHMAN, J.; LAKSHMANAPERUMALSAMY, P.; BANAT, I. M. Towards efficient crude oil degradation by a mixed bacterial consortium. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 85, n. 3, p. 257-261, 2002.

RENATA SANTOS, R. M.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L. Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – escala piloto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: PDPETRO, 2007.

ROCHA, D. A.; AZEVEDO, B. S. M.; RIZZO, A. C. L. Avaliação do crescimento da população microbiana no tratamento de um solo contaminado bioestimulado e com material estruturante. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., Águas de Lindóia, 2006. **Anais...** São Paulo, 2006.

ROLDÁN-MARTÍN, A.; CALVA-CALVA, G.; ROJAS-AVELIZAPA, N., DÍAZ-CERVANTES, M. D.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R. Solid culture amended with small amounts of raw coffee beans for

the removal of petroleum hydrocarbon from weathered contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v. 60, n. 1, p. 35-39, 2007.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Org.) **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. p. 307-334.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SAYLER, G. S.; RIPP, S. Field applications of genetically engineered microorganisms for bioremediation processes. **Current Opinion in Biotechnology**, London, v. 11, n. 3, p. 286-289, 2000.

SCHIANETZ, B. **Passivos Ambientais**: levantamento histórico, avaliação da periculosidade e ações de recuperação. Curitiba: SENAI, 1999. p. 39-55.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR T. R. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 112, n. 2, p. 269-283, 2001.

SEPÚLVEDA, T. L. V.; TREJO, J. A. V. **Biodegradación de Hidrocarburos del Petróleo em Suelos Intemperizados Mediante Composteo**. [S.l.: s.n.], nov. 2003.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. p. 583-614.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n.1 p. 27-32, 2007.

SIMÕES, J. C. P. **A Logística Reversa Aplicada à Exploração de Produção de Petróleo**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SISINNO, C. L. S.; A. D. PEREIRA NETTO; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 671-676, 2003.

STONER, D. L. Organic waste forms and treatment strategies. In: STONER, D. L. **Biotechnology for the Treatment of Hazardous Waste**. Florida: Lewis Publishers, 1993. p. 45-70.

SUTHERSAN, S. S. **Remediation Engineering**: design concepts. Florida: Lewis Publishers, 1996. p.123-158.

U.S.EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **In-Situ and Ex- Situ Biodegradation Technologies for Remediation of Contaminated Sites**. 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/625r060_15/625r06015.htm>. Acesso em: 30/05/2007.

U.S.EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Innovative Uses of Compost**: composting of soils contaminated by explosives. 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/eposwer/non-hw/compost/explos.pdf>>. Acesso em: 30/05/2007.

URURAHY, A. F. P.; MARINS, M. D. M.; VITAL, R. L.; GABARDO, I. T.; PEREIRA JR., N. Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. **Revista de Microbiologia**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 254-258, 1998.

VAN HAMME, J. D.; SINGH, A. ; WARD, O. P. Recent advances in petroleum microbiology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, New York, v. 67, n. 4, p. 503-549, 2003.

VIDALI, M. Bioremediation: an overview. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 7, p. 1163-1172, 2001.

WEISMAN, W. (Ed.). Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. In: **TPH Criteria Working Group Series**. [S. I.], 1998. v. 1, 98 p. Disponível em <<http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/Volume1.pdf>> . Acesso em: 31/05/2008.

YU, S. H.; KE, L.; WONG, Y. S.; TAM, N. F. Y. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments. **Environment International**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 149-154, 2005.

ZOBELL, C. E. Action of microorganisms on hydrocarbons. **Bacteriological Reviews**, Baltimore, v. 10, n. 1-2, p. 1-49, 1946.

APÊNDICE - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO
Concentração Residual de Óleos e Graxas
 QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	3715.21620	530.74517	130.9616 **
Resíduo	24	97.26429	4.05268	
Total	31	3812.48049		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

Médias de tratamento

1	54.19585	a
2	46.83655	b
3	46.03817	b
4	40.93103	c
5	30.88070	d
6	25.33205	e
7	25.40385	e
8	25.54410	e

DMS = 4.71072

MG = 36.89529 CV% = 5.45632

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

54.1624	54.1862	54.2017	54.2331
47.2447	46.1162	48.7563	45.2290
46.3067	48.8749	46.1890	42.7821
40.2907	44.0337	39.1844	40.2153
33.0749	32.4915	27.5282	30.4282
28.1879	24.5458	22.1004	26.4941
28.1029	26.5083	23.4790	23.5252
24.3748	26.4120	26.2591	25.1305

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

REGRESSÃO NA ANÁLISE DE VARIÂNCIA - INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Remoção de OEG e Concentração de Bagaço de Cana-de-Açúcar

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Reg.quadra	1	252.90141	252.90141	16.1158 **
Desvios...	1	5.90305	5.90305	0.3762 ns
Tratamentos	6	7951.93292	1325.32215	84.4544 --
Resíduo	21	329.54773	15.69275	
Total	27	8281.48064		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < 0.01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (0.01 =< p < 0.05)

ns não significativo (p >= 0.05)

Equação de regressão: $y = 15.6848 + 0.4524x - 0.0011x^2$

r = 0.95618826 R² = 0.914295988561828

Tratamento	Valor ou nível	Médias de tratamento	Médias estimadas
1	0.00000	13.78750	11.27318
2	10.00000	15.25705	18.67279
3	20.00000	24.65785	25.29236
4	50.00000	43.15760	40.80503
5	100.00000	53.37098	54.31568
6	200.00000	53.23888	53.09158
7	300.00000	52.98065	52.99988
Médias	97.14286	36.63579	36.63579

MG = 36.63579 CV% = 10.81295

DADOS

13.0361	15.1135	10.2538	16.7466
14.7627	10.0355	14.9794	21.2506
25.8365	18.9467	27.8729	25.9753
39.1187	40.1926	49.3285	43.9906
48.1141	54.8182	59.3196	51.2320
48.2706	51.2059	56.7820	56.6970
55.1330	51.3831	51.6645	53.7420

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Área sob a Curva de Concentração de Compostos Organo-Voláteis

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	10962999593.97	1566142799.14	1035.7070 **
Resíduo	24	36291563.75000	1512148.48958	
Total	31	10999291157.72		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

Médias de tratamento

1	11550.00000	e
2	21216.00000	d
3	22101.00000	d
4	31022.00000	c
5	38182.00000	b
6	59554.50000	a
7	59390.75000	a
8	61147.00000	a

DMS = 2877.48500

MG = 38020.40625 CV% = 3.23430

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

11564	11530	11347	11759
21266	21331	21296	20971
21583	22068	22494	22259
32311	32730	27175	31872
36339	37739	39442	39208
57737	60203	60436	59842
58688	58397	61070	59408
61114	61498	61363	60613

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

REGRESSÃO NA ANÁLISE DE VARIÂNCIA - INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Área sob a Curva de Concentração de Compostos

Organo-Voláteis e Concentração de Bagaço de Cana-de-açúcar

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Reg.quadra	1	7611086.01190	7611086.01190	4.4145 *
Desvios...	1	153688729.0043	153688729.004	89.1415 **
Tratamentos	6	7759880018.929	1293313336.49	750.1387 --
Resíduo	21	36206077.75000	1724098.94048	
Total	27	7796086096.679		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < 0.01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (0.01 =< p < 0.05)

ns não significativo (p >= 0.05)

Equação de regressão: $y = 21323.4425 + 409.1414x - 0.9431x^2$
 $r = 0.97353565$ $R^2 = 0.947771661820922$

Tratamento	Valor ou nível	Médias de trat.	Médias estimadas
1	0.00000	21216.00000	20276.61897
2	10.00000	22101.00000	24942.44293
3	20.00000	31022.00000	28692.18593
4	50.00000	38182.00000	38683.00322
5	100.00000	59554.50000	59476.21825
6	200.00000	59390.75000	59396.24346
7	300.00000	61147.00000	61146.53725
Médias	97.14286	41801.89286	41801.89286

MG = 41801.89286 CV% = 3.14112

DADOS

21266	21331	21296	20971
21583	22068	22494	22259
32311	32730	27175	31872
36339	37739	39442	39208
57737	60203	60436	59842
58688	58397	61070	59408
61114	61498	61363	60613

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

CORRELAÇÃO SIMPLES ENTRE A MÉDIA DAS VARIÁVEIS

Área sob a curva de concentração de COV e remoção percentual de OeG

TABELA DE CORRELAÇÃO

CORRELAÇÃO	COEF. CORR (r)	SIGNIF.
%OeG x ÁREA	0.9636	**

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < 0.01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (0.01 =< p < 0.05)

ns não significativo (p >= 0.05)

Teste t ao nível de 5% - Correlações são lineares

Equação de correlação: $y = 8780.7 + 90465x$

DADOS

INDIV	%OeG	ÁREA
1	0.3027	11564.0000
2	0.2590	11530.0000
3	0.2304	11347.0000
4	0.1726	11759.0000
5	13.0361	21266.0000
6	15.1135	21331.0000
7	10.2538	21296.0000
8	16.7466	20971.0000
9	14.7627	21583.0000
10	10.0355	22068.0000
11	14.9794	22494.0000
12	21.2506	22259.0000
13	25.8365	32311.0000
14	18.9467	32730.0000
15	27.8729	27175.0000
16	25.9753	31872.0000
17	39.1187	36339.0000
18	40.1926	37739.0000
19	49.3285	39442.0000
20	43.9906	39208.0000
21	48.1141	57737.0000
22	54.8182	60203.0000
23	59.3196	60436.0000
24	51.2320	59842.0000
25	48.2706	58688.0000
26	51.2059	58397.0000
27	56.7820	61070.0000
28	56.6970	59408.0000
29	55.1330	61114.0000
30	51.3831	61498.0000
31	51.6645	61363.0000
32	53.7420	60613.0000

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

CORRELAÇÃO SIMPLES ENTRE A MÉDIA DAS VARIÁVEIS
Produção de CO₂

TABELA DE CORRELAÇÃO

CORRELAÇÃO	COEF. CORR (r)	SIGNIF.
DIAS X L_CO2	0.994887	**
DIAS X L+N_CO2	0.997647	**
DIAS X L+N+B1_CO2	0.997948	**
DIAS X L+N+B2_CO2	0.996695	**
DIAS X L+N+B5_CO2	0.995289	**
DIAS X L+N+B10_CO2	0.992169	**
DIAS X L+N+B20_CO2	0.995590	**
DIAS X L+N+B30_CO2	0.998298	**

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < 0.01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (0.01 =< p < 0.05)

ns não significativo (p >= 0.05)

Equação de correlação L: $y = 1.717 \ln(x) - 0.7807$

Equação de correlação L+N: $y = 5.698 \ln(x) - 1.5626$

Equação de correlação L+N+B1: $y = 6.8248 \ln(x) - 0.815$

Equação de correlação L+N+B2: $y = 8.7181 \ln(x) - 3.0731$

Equação de correlação L+N+B5: $y = 12.796 \ln(x) - 6.3601$

Equação de correlação L+N+B10: $y = 15.864 \ln(x) - 7.1108$

Equação de correlação L+N+B20: $y = 21.003 \ln(x) - 8.5437$

Equação de correlação L+N+B30: $y = 27.754 \ln(x) - 8.2026$

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

CORRELAÇÃO SIMPLES ENTRE A MÉDIA DAS VARIÁVEIS

Produção de CO₂

DADOS

INDIV	D	L	L+N	L+N+B	L+N+B
1	2.00000	1.19900	3.30460	4.65680	4.96325
2	2.00000	1.08210	3.30460	4.53810	4.84293
3	2.00000	0.49720	3.07070	4.53810	4.84293
4	2.00000	0.84810	2.95370	5.25000	5.32422
5	5.00000	1.78390	6.46310	8.92800	9.65578
6	5.00000	1.78390	6.69700	9.04660	9.53546
7	5.00000	1.19900	6.93100	8.57200	9.17450
8	5.00000	1.78390	6.46310	9.28390	10.01674
9	7.00000	2.31030	9.32900	12.42800	14.16783
10	7.00000	2.54430	8.97810	12.42800	13.68654
11	7.00000	1.72540	9.79690	11.83470	13.32558
12	7.00000	2.54430	9.21210	12.54660	14.16783
13	10.00000	2.83670	12.07800	14.62290	17.23602
14	10.00000	3.18770	11.61010	14.62290	16.99538
15	10.00000	2.25180	12.07800	15.21610	16.51409
16	10.00000	3.07070	10.20640	15.57200	17.35634
17	14.00000	3.77260	15.35340	17.47030	20.12373
18	14.00000	4.12350	14.76850	17.11440	19.88309
19	14.00000	3.07070	14.18360	17.23300	19.40180
20	14.00000	4.12350	12.54590	18.89400	20.36437
21	21.00000	4.59140	17.10810	19.84320	22.77080
22	21.00000	4.82540	16.64020	18.89400	22.16919
23	21.00000	3.77260	14.76850	18.65680	21.68791
24	21.00000	5.17630	12.77990	20.31780	22.77080
25	30.00000	5.38100	20.12030	22.18640	25.62843
26	30.00000	5.38100	18.01470	21.23730	24.90650
27	30.00000	4.44520	16.49400	21.00000	25.02682
28	30.00000	5.84890	14.15440	23.37290	25.74875
29	42.00000	6.02440	22.63530	25.33050	29.29823
30	42.00000	5.79040	20.64670	24.26270	29.29823
31	42.00000	4.85460	19.47690	24.02540	28.93726
32	42.00000	6.25840	16.90340	26.87280	29.41855
33	59.00000	6.37530	25.09190	27.94060	32.66722
34	59.00000	6.14140	22.86930	26.75420	32.66722
35	59.00000	5.55650	21.58250	26.63560	32.18594
36	59.00000	6.84320	19.12600	29.48300	32.66722
37	76.00000	6.84320	26.26170	29.48300	34.83300
38	76.00000	6.60930	24.03910	28.05930	35.07365
39	76.00000	5.90740	22.86930	27.94060	34.23140
40	76.00000	7.31120	20.52970	30.90670	34.71268
41	93.00000	7.28190	27.28520	30.63980	36.84838
42	93.00000	6.81400	24.94570	29.09740	37.08903
43	93.00000	6.22910	23.77590	29.09740	36.24678
44	93.00000	7.63280	21.43630	32.06350	36.60774
45	111.00000	7.60360	28.19180	31.55930	38.62312
46	111.00000	7.13570	25.73530	29.89830	38.98409
47	111.00000	6.55080	24.56550	30.01690	38.26216
48	111.00000	7.83760	22.34290	32.98300	38.38248
49	129.00000	7.95450	28.77670	32.38980	40.54826
50	129.00000	7.36960	26.43710	30.72880	40.66858
51	129.00000	6.78480	25.38430	30.84740	40.06698
52	129.00000	8.18850	23.04480	33.69490	40.18730

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

CORRELAÇÃO SIMPLES ENTRE A MÉDIA DAS VARIÁVEIS

Produção de CO₂

INDIV	L+N+B5	L+N+B10	L+N+B20	L+N+B30
1	6.29909	10.06373	11.92874	16.60426
2	6.29909	9.26130	11.47718	16.43697
3	6.29909	9.39504	11.92874	16.43697
4	6.29909	10.06373	11.62770	16.60426
5	12.81756	17.68675	24.12090	35.00697
6	12.94291	16.88432	24.42194	32.49751
7	12.81756	16.75059	23.97038	34.00319
8	12.56684	17.41927	24.12090	32.16292
9	18.14515	22.83563	31.27062	46.29955
10	17.64372	22.43442	31.87270	43.95738
11	17.51837	22.43442	31.12010	45.29576
12	17.76908	23.10310	31.12010	43.79008
13	22.72060	28.38572	38.57085	56.25374
14	22.21918	27.85077	39.32346	53.91158
15	22.09383	27.98451	38.42033	55.24995
16	22.59525	28.25199	38.26981	53.40968
17	27.35874	34.00269	45.19376	66.12428
18	26.73197	33.60147	45.94636	63.61482
19	26.60661	33.46774	45.34428	65.12050
20	27.35874	33.33400	45.19376	63.28023
21	31.74617	38.95096	52.71978	75.82753
22	31.11939	38.95096	52.71978	73.81996
23	31.11939	38.68349	52.11769	75.15834
24	31.74617	38.68349	52.71978	73.65266
25	35.72619	43.33086	59.15452	85.32166
26	35.09942	43.73207	59.30504	83.48138
27	35.09942	42.66217	58.70296	84.98706
28	35.85155	43.06338	59.15452	83.14679
29	40.67772	50.08459	67.20737	94.94125
30	39.92559	50.08459	67.35789	93.26828
31	39.92559	48.61348	67.65893	94.94125
32	40.55236	48.88095	67.95997	92.93369
33	45.44121	58.77750	77.14171	105.48100
34	44.68908	58.91124	77.89432	103.97530
35	44.56372	57.30640	77.89432	106.65210
36	45.19050	57.44013	78.04484	103.64070
37	49.45257	62.92336	83.76461	113.34400
38	48.70044	63.19083	84.51721	112.17290
39	48.44973	61.71972	84.21617	114.68230
40	49.45257	61.31851	84.06565	111.83830
41	52.68047	66.63457	87.94155	119.32480
42	51.92833	66.63457	88.39311	117.98650
43	51.80298	65.56467	88.24259	120.66320
44	53.05653	65.16346	88.39311	117.98650
45	55.78300	70.61325	91.96797	124.13460
46	54.78016	70.21204	92.11849	122.79630
47	54.78016	69.14214	92.26901	125.30570
48	56.03371	68.74093	92.26901	122.79630
49	58.41546	74.09042	95.58046	128.48440
50	57.53797	73.82294	95.88150	127.31330
51	57.53797	72.48557	95.88150	129.82280
52	59.04223	72.35183	95.88150	127.31330

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Produção Acumulada de CO₂

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	44620.24434	6374.32062	4671.3078 **
Resíduo	24	32.74965	1.36457	
Total	31	44652.99399		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

Médias de tratamento

1	7.57250	h
2	25.91000	g
3	31.91500	f
4	40.37000	e
5	58.13500	d
6	73.18750	c
7	95.80500	b
8	128.23000	a

DMS = 2.73347

MG = 57.64063 CV% = 2.02660

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

7.95	7.37	6.78	8.19
28.78	26.44	25.38	23.04
32.39	30.73	30.85	33.69
40.55	40.67	40.07	40.19
58.42	57.54	57.54	59.04
74.09	73.82	72.49	72.35
95.58	95.88	95.88	95.88
128.48	127.31	129.82	127.31

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

CORRELAÇÃO SIMPLES ENTRE A MÉDIA DAS VARIÁVEIS
Produção Acumulada de CO₂ e Remoção de Óleos e Graxas

TABELA DE CORRELAÇÃO

CORRELAÇÃO	COEF.CORR (r)	SIGNIF.
%OeG x CO ₂ Acum	0.94005319	**

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < 0.01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (0.01 =< p < 0.05)

ns não significativo (p >= 0.05)

Equação de correlação: $y = 12.272 \exp(3.9558x)$

DADOS

INDIV	%OeG	CO ₂ Acum
1	0.3027	7.9500
2	0.2590	7.3700
3	0.2304	6.7800
4	0.1726	8.1900
5	13.0361	28.7800
6	15.1135	26.4400
7	10.2538	25.3800
8	16.7466	23.0400
9	14.7627	32.3900
10	10.0355	30.7300
11	14.9794	30.8500
12	21.2506	33.6900
13	25.8365	40.5500
14	18.9467	40.6700
15	27.8729	40.0700
16	25.9753	40.1900
17	39.1187	58.4200
18	40.1926	57.5400
19	49.3285	57.5400
20	43.9906	59.0400
21	48.1141	74.0900
22	54.8182	73.8200
23	59.3196	72.4900
24	51.2320	72.3500
25	48.2706	95.5800
26	51.2059	95.8800
27	56.7820	95.8800
28	56.6970	95.8800
29	55.1330	128.4800
30	51.3831	127.3100
31	51.6645	129.8200
32	53.7420	127.3100

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Bactérias

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	101978.18412	14568.31202	202.9784 **
Resíduo	24	1722.54545	71.77273	
Total	31	103700.72957		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

Médias de tratamento

1	10.93350	c
2	93.28900	b
3	106.44130	b
4	165.57950	a
5	21.12100	c
6	8.69550	c
7	9.90600	c
8	11.32575	c

DMS = 19.82420

MG = 53.41144 CV% = 15.86154

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

8.056	11.509	11.509	12.660
90.607	88.222	101.336	92.991
107.694	101.432	91.414	125.225
144.415	176.784	159.355	181.764
18.305	22.529	16.897	26.753
7.561	9.074	10.586	7.561
13.782	10.337	6.891	8.614
5.909	13.788	13.788	11.818

=====

ASSISTAT Versão 7.5 beta (2008)

=====

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

Fungos

QUADRO DE ANÁLISE

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	4200.39484	600.05641	403.5817 **
Resíduo	24	35.68386	1.48683	
Total	31	4236.07870		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

Médias de tratamento

1	0.05750	d
2	0.08925	d
3	0.18750	d
4	0.27975	d
5	0.52800	d
6	9.45175	c
7	20.07050	b
8	32.50000	a

DMS = 2.85329

MG = 7.89553 CV% = 15.44361

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

0.000	.115	0.000	.115
0.000	.238	.119	0.000
.125	.250	.250	.125
.373	.249	.373	.124
.704	.563	.282	.563
6.049	10.586	12.098	9.074
19.640	18.262	22.396	19.984
30.333	32.894	33.682	33.091